



Thèse

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Spécialité : Génie Electrique

Présentée et soutenue par

Samer RABIH

Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques

Soutenue le 03 OCTOBRE 2008

Devant le jury composé de

M. HISSEL Daniel	Président et Rapporteur
M. BULTEL Yann	Rapporteur
M. ASTIER Stéphane	Examineur
M. TURPIN Christophe	Examineur

Ecole Doctorale : *Génie Electrique, Electronique, Télécommunications*

*Thèse préparée au laboratoire Plasma et Conversion d'Energie
UMR CNRS N° 5213*

LAPLACE - 2, rue Charles Camichel - BP 7122 - 31071 Toulouse Cedex

Directeurs de thèse : ASTIER Stéphane
TURPIN Christophe



RESUME

Une réponse aux préoccupations actuelles suscitées par un bouquet énergétique principalement constitué de combustibles fossiles épuisables et nuisibles à l'environnement est de leur substituer peu à peu des sources d'énergies renouvelables, notamment solaires ou éoliennes. Cependant, ces énergies de flux à caractère intermittent posent un problème de valorisation. Elles sont souvent la source d'une électricité qui hérite de leurs fluctuations, dont le transport requiert un réseau, et qui constitue un vecteur peu aisé à stocker. Dans ce contexte l'hydrogène synthétisé à partir de cette électricité renouvelable pour la stocker est considéré comme un vecteur de stock prometteur pour le futur. Divers composants et procédés électrochimiques sont associés à cette perspective : électrolyseurs, piles à combustibles, associations des deux fonctions combinées dans le système ou intégrées dans un unique composant réversible. Notre travail se situe dans cette perspective. Il a contribué au développement de modèles avancés de composants électrochimiques de type électrolyseur ou piles à combustible, en intégrant la réversibilité en vue de l'étude de leur couplage aux générateurs photovoltaïques. Les modèles développés suivant une approche énergétique unifiée exploitent la représentation en bond graph.

Après une analyse du contexte énergétique, un état de l'art des composants électrochimiques couplant hydrogène et électricité est présenté, plus particulièrement sur les électrolyseurs et sur les piles à combustible réversibles. Puis, après un rappel des principes de la représentation en Bond Graph, nous exploitons ce formalisme pour développer un modèle énergétique réversible de composant « électrolyseur et/ou pile à combustible », représentant au niveau macroscopique les phénomènes de conversion réactionnels et dissipatifs, couplés dans les domaines chimique, thermodynamique, électrique, fluide et thermique. Des essais de caractérisation et de validation menés sur des petits dispositifs expérimentaux sont ensuite décrits. Ils permettent d'illustrer l'influence des paramètres opératoires sur les performances de ces composants. Enfin le modèle Bond Graph est exploité pour étudier la modularité des composants, notamment les déséquilibres électriques et thermiques dans les associations séries ou parallèles de piles à combustible ou d'électrolyseurs. Une architecture couplant ces éléments avec un générateur photovoltaïque pour alimenter une charge isolée ou un réseau électrique est enfin présentée.

Mots clés :

- Modélisation
- Electrolyseur
- Pile à combustible
- Pile à combustible réversible
- Générateur photovoltaïque
- Bond Graph
- Systémique



Contribution to the modelling of reversible electrolyser and hydrogen fuel cell for coupling to the photovoltaic generators

ABSTRACT

A response to concerns raised by an energy mix which mainly consists of exhaustible fossil fuels harmful to the environment is to gradually substitute them by renewable energy sources, including solar or wind power. However, these intermittent flow energies set a recovery problem. They are often the source of electricity which inherits their fluctuations, which requires a transport network and which is an energy carrier not easy to store. In this context hydrogen synthesized from this renewable electricity, storing, it is considered as a stock carrier promising for the future. Various components and electrochemical processes are associated with this perspective: electrolysers, fuel cells, associations of these two functions combined in the system or integrated into a unitized reversible component. Our work is set in this perspective. It contributed to the development of advanced models of electrochemical components of electrolyser or fuel cells type, integrating reversibility for the study of their coupling to the photovoltaic generators. The models developed following a unified energetic approach use bond graph representation.

After an analysis of the energy context, a state of the art of electrochemical components coupling hydrogen and electricity is presented, particularly on electrolysers and regenerative or unitized reversible fuel cells. Then, after a reminder of the principles of the Bond Graph representation, we exploit this formalism to develop an energetic model of a reversible component "electrolyser and / or fuel cell" representative at macroscopic level of conversion reaction and dissipation phenomena, coupled in chemical, thermodynamic, electrical, thermal and fluid fields. Tests for characterization and validation conducted on small experimental devices are then described. They can illustrate the influence of operating parameters on the performance of these components. Finally, the Bond Graph model is used to study the modularity of components, including electrical and thermal imbalances in series or parallel associations of fuel cells or electrolysers. An architecture combining these elements with a photovoltaic generator to power an electric load or an electrical grid is finally submitted.

Keywords :

- Modelling
- Electrolyser
- Fuel cell
- Fuel cell reversible
- Photovoltaic Generator
- Bond Graph
- Systemic



Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle (LEEI), intégré depuis au Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE), unité mixte de recherche associée à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), à l'Université Paul Sabatier (UPS) et au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

Mes remerciement iront à M. Maurice Fadel, directeur adjoint du LAPLACE, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et M. Xavier ROBOAM de m'avoir accepté au sein de son équipe.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury de thèse :

- Monsieur **Daniel HISSEL**, Professeur à l'université de Franche-Comté, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et d'accepter la lourde tâche de rapporteur. Je le remercie également pour ses questions pertinentes ainsi que le grand intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce travail.
- Monsieur **Yann BULTEL**, Professeur à ENSEEG de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail. Je voudrais le remercier aussi pour son regard critique qui a enrichi les perspectives de ce travail de thèse.
- Monsieur **Stéphan ASTIER**, Professeur à l'ENSEEIHHT et directeur de thèse. Grâce à ses qualités humaines, scientifiques et sa vaste culture générale, il était fort agréable de travailler avec Stéphan. Je souhaite sincèrement le revoir un jour en Syrie. Merci beaucoup.
- Monsieur **Christophe TURPIN**, Chargé de recherche au CNRS et Co-directeur de thèse, pour m'avoir encadré et dirigé pendant la période de cette thèse, ainsi que pour son soutien inconditionnel durant les périodes difficiles. Du fond du cœur, je l'invite en Syrie.

Je remercie également l'ensemble du personnel du LAPLACE:

- Monsieur Jacques BENAOUIN et Jean HECTOR, les informaticiens du laboratoire.
- Monsieur Didier GINIBRES, Jean-Marc BLAQUIERES et Jacques LUGA, pour leur aide.
- Mesdames Valérie SCHWARTZ, Fatima MEBREK, Elisabeth MERLO, Cécile DAGUILLANES et Fanny DEDET, personnels dévoués du laboratoire.

Merci aussi à mes camarades thésards, ex-thésards et amis au bureau E-211 :

Matthieu LEROY, Mathieu COUDERC, Nicolas MATRINEZ, Samuel BONNARD, Walid HANKACHE, Bertrand ASSE et François DEFAY. Merci pour leur aide et leur bonne humeur.

Je remercie également Jérôme MAVIER, François BONNET, Rafael DIEZ, Abdelli ABDENOUR, Olivier RALLIERS, Eric BRU, Vincent PHILIPPOTEAU, ainsi que tous les autres doctorants que j'ai côtoyé.

Je voudrais remercier mes compatriotes syriens pour leur aide et leur soutien pendant cette période :

Sam ALAHMAD, Raddad AL KING et son épouse, Ahed ALBOUDY et son épouse, Rami MOHAMMAD et son épouse, Rami AMMON et son épouse, Ali KAZEM et son épouse, Abdelmassih RIZK et son épouse, Nasser BAGHDADI et sa famille, Hikmat AL-HAJJAR (je te souhaite un bon séjour au Canada), Ali SALEM et Mary HANHON.

Je veux remercier toute ma famille en Syrie, mes parents, mes frères, mes sœurs, mes grands-parents et mon beau père, qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant cette période.

Je voudrais remercier ma fille *Emilie* « Emilie Jolie » dont le sourire réchauffe quotidiennement ma vie.

Enfin, je tiens à remercier ma femme *Darine*, pour son amour et pour sa patience surtout cette dernière année.

Table des Matières

Introduction générale.....	19
Chapitre I.....	23
Motivation, Etat de l'art des systèmes hydrogène- électricité	23
I.1 Motivation : contexte énergétique et systèmes électrochimiques réversibles.....	25
I.1.1 Contexte énergétique	25
I.1.2 L'Electricité : une forme secondaire d'énergie de flux en développement constant... ..	26
I.1.3 Stockages énergétiques, des hydrocarbures fossiles aux combustibles de synthèse et systèmes électrochimiques réversibles	28
I.2 Un bref état de l'art et rappel du fonctionnement des piles à combustible PAC	33
I.2.1 Principe de fonctionnement de la pile à combustible PEM	33
I.2.2 Rendements d'une pile PEM	36
I.3. Un état de l'art des électrolyseurs d'eau	37
I.3.1 Technologies des électrolyseurs d'eau.....	38
I.3.2 Structures des électrolyseurs d'eau	39
I.3.2.1 Electrolyseurs à structure parallèle avec plaques monopolaires.....	39
I.3.2.2 Electrolyseurs à structure série avec plaques bipolaires	39
I.3.3. Comparaison entre Electrolyseurs Alcalins et PEM.....	40
I.3.4 Principe de fonctionnement et éléments technologiques d'un électrolyseur PEM.....	41
I.3.4.1 Fonctionnement de l'électrolyseur PEM	41
I.3.4.2 Rendement de l'électrolyseur du type PEM	43
I.3.4.3 Eléments technologiques	44
I.3.5. Description générale des phénomènes dans l'électrolyseur.....	45
I.3.5.1 La loi de Butler Volmer	45
I.3.5.2 Capacités de double couche	46
I.4 Un état de l'art des systèmes réversibles hydrogène – électricité combinés ou unitaires... ..	47
I.4.1 Principe de fonctionnement et éléments technologiques d'une pile à combustible réversible unitaire URFC	47
I.4.1.1 Eléments technologiques d'une URFC.....	48
I.4.1.2 Fonctionnement des URFC.....	49
I.4.1.3 Tension d'une cellule réversible URFC.....	50
I.4.2 Applications des systèmes réversibles hydrogène – électricité RFC et URFC	50
I.4.2.1 Systèmes UPS (alimentation de secours).....	51
I.4.2.2 Energies renouvelables	51
I.4.2.3 Avion haute altitude	52
I.4.2.4 Application spatiale – eau en apesanteur	52
I.5 Conclusion du chapitre I.....	52
I.6 Références du chapitre	54
Chapitre II	59
Modélisation Energétique Unifiée d'une Pile à Combustible PEM, d'un Electrolyseur PEM et d'une Pile à Combustible PEM Réversible	59
II.1 Introduction	61
II.2 Les approches de modélisation dans cette thèse.....	61
II.2.1 Bref état de l'art des modélisations	61
II.2.2 Une approche énergétique portée par les Bond Graphs	63
II.2.3 Approche par circuits électriques	64

II.3 Hypothèses principales	65
II.3.1 Hypothèses de modélisation	65
II.3.2 Cellule Moyenne Equivalente (CME)	66
II.3.3 De la dissociation ou non des électrodes	66
II.4 Modèle(s) d'une pile à combustible réversible.....	66
II.4.1 Modélisation de la transformation réversible énergie chimique \leftrightarrow énergie électrique	70
II.4.2 Lois réversibles pour les phénomènes d'activation et de diffusion.....	72
II.4.3 Dynamique des phénomènes d'activation	74
II.4.4 Dynamique des phénomènes de diffusion	74
II.4.5 Phénomènes ohmiques	74
II.4.6 Phénomènes thermiques	75
II.4.7 Discussion autour de la symétrie des lois donnant les pertes irréversibles et des dynamiques associées au regard des modes de fonctionnement	76
II.4.8 Discussions autour de la modularité de ces modèles.....	79
II.5. Modélisation du comportement électrique en quasi-statique	80
II.6. Modèle autour d'un point de fonctionnement (petits signaux).....	82
II.7 Vers l'introduction d'un modèle des phénomènes fluidiques	85
II.7.1. Définition et expression des pertes de charge	85
II.7.2. Plaques bipolaires et canaux d'une pile à combustible PEM	86
II.7.3. Proposition d'un modèle fluidique en Bond Graphs	88
II.7.4 Exemple de paramétrisation du modèle fluidique	90
II.7.4.1. Paramétrisation du modèle des canaux d'alimentation en gaz.....	90
II.7.4.2. Paramétrisation du modèle des trous d'amenée et d'évacuation du gaz	91
II.7.4.3. Paramétrisation du modèle des tuyaux extérieurs d'amenée du gaz	91
II.7.5 Simulation du modèle fluidique en Bond Graph.....	91
II.7.5.1 Influence du courant de source sur les pertes de charges	92
II.7.5.2 Influence de la température sur les pertes de charges.....	92
II.7.5.3 Influence de la pression sur les pertes de charges	93
II.7.5.4 Influence de la longueur du tuyau extérieur sur les pertes de charges	94
II.7.5.5 Influence du diamètre du tuyau extérieur sur les pertes de charges	94
II.8 Conclusion.....	95
II.9 REFERENCES	97

Chapitre III

Etudes expérimentales d'électrolyseurs PEM et d'une pile à combustible réversible PEM. Eléments de validation du modèle unifié d'une pile à combustible réversible

III.1. Introduction	103
III.2. Types de caractérisations réalisées.....	104
III.2.1. Caractéristique quasi-statique tension-courant.....	104
III.2.2. Diagrammes d'impédance	104
III.2.3. Echelons de courant	105
III.2.4. Balayages en courant de basse fréquence et de grandes amplitudes.....	105
III.3. Analyse du comportement d'une monocellule électrolyseur PEM de 2W	106
III.3.1. Approche dynamique « petits signaux »	106
III.3.2. Approche en régime « quasi statique »	109
III.3.3. Cohérence des deux approches (quasi statique et petits signaux).....	112
III.4. Analyse du comportement d'un stack électrolyseur PEM de 50W.....	112
III.4.1. Approche dynamique « petits signaux »	112

III.4.2. Approche en régime « quasi statique »	114
III.4.3. Balayage en courant à basse fréquence	114
III.5 Analyse du comportement d'une pile à combustible réversible PEM de 2W.....	115
III.5.1. Approche dynamique « petits signaux »	115
III.5.2. Approche en régime quasi statique	120
III.5.2.1. Courbe tension-courant en mode électrolyseur	120
III.5.2.2. Courbe tension-courant en mode pile à combustible	121
III.5.2.3. Courbe tension-courant aller/retour en régime quasi statique pour les deux modes de fonctionnement.....	122
III.5.3. Comportement d'une pile à combustible PEM réversible lors de changements rapides de modes de fonctionnement	123
III.5.3.1. Réponses dynamiques de la tension d'une cellule PEM réversible à des créneaux de courant.....	123
III.5.3.2. Réponses dynamiques de la tension d'une cellule PEM réversible à des créneaux de courant avec des phases de repos	125
III.5.4. Balayages sinusoïdaux en courant de basses fréquences et de fortes amplitudes ..	127
III.5.5. Balayages triangulaires en courant de basses fréquences et de fortes amplitudes .	128
III.6. Conclusion.....	129
III.7. REFERENCES.....	131

Chapitre IV

Exploitation des modèles pour l'étude de systèmes associant des piles à combustible et des électrolyseurs et des générateurs photovoltaïques

IV.1. Introduction.....	137
IV.2. Etudes d'associations de piles à combustible	139
IV.2.1. Association de deux stacks en parallèle	140
IV.2.1.1. Influence de la pression de fonctionnement.....	140
IV.2.1.2. Influence de la température de fonctionnement	143
IV.2.2. Association de deux stacks en série	144
IV.2.2.1. Influence de la variation de la pression de fonctionnement.....	145
IV.2.2.2. Influence de la variation de la température de fonctionnement	146
IV.2.3. Bilan de l'étude des associations piles à combustible.....	147
IV.3. Etudes d'associations d'électrolyseurs.....	148
IV.3.1. Association électrique en parallèle de deux stacks électrolyseurs PEM de 2×50W et influences des paramètres opératoires.....	149
IV.4. Associations d'électrolyseurs PEM aux générateurs photovoltaïques.....	150
IV.4.1. Modélisation du générateur photovoltaïque en Bond Graph	151
IV.4.2. Couplage direct du générateur photovoltaïque avec un électrolyseur PEM	153
IV.4.3. Couplage du générateur photovoltaïque avec un électrolyseur PEM via un MPPT.....	154
IV.4.4. Optimisation du couplage entre le générateur photovoltaïque et l'électrolyseur....	155
IV.5. Système énergétique hybride solaire avec stockage d'hydrogène	157
IV.5.1. Architecture du système considéré	158
IV.5.2. Modélisation de la batterie	159
IV.5.3. Etude du hacheur dévolteur.....	159
IV.5.4. Onduleurs monophasés	161
IV.5.5. Présentation de la simulation	163
IV.6. Conclusion	166
Conclusion générale	169

Annexe A	175
Principe de la méthodologie Bond Graph	175
A.1 Introduction	177
A.2 Analogie entre les différents domaines	177
A.2.2 Le moment.....	177
A.2.3 Le déplacement.....	177
A.3 Eléments constitutifs	178
A.3.1 Les liaisons	178
A.3.1 Les sources d'effort ou de flux.....	178
A.3.2 L'élément dissipatif R	179
A.3.3 L'élément inertiel I.....	179
A.3.4 L'élément capacitif C	179
A.3.5 Le transformateur TF.....	180
A.3.6 Le gyrateur GY.....	180
A.4 Eléments de connexions	180
A.4.1 La jonction « 1 ».....	180
A.4.1 La jonction « 0 ».....	181
A.5 Notions de causalité.....	181
A-6 REFERENCES.....	183

Table des figures

Chapitre I

<i>Figure I- 1 : Bouquet mondial de production d'électricité en 2004 (Total 17386 TWh) Rapport AIE 2005.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure I- 2 : Des sources primaires à « l'hydrogène énergie », nouveau vecteur de synthèse</i>	<i>30</i>
<i>Figure I- 3 : Exemple de nouveau « paysage » de l'énergie.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure I- 4 : Constitution d'une cellule de PAC PEM.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure I- 5 : Courbe polarisation d'une cellule PEM.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure I- 6 : Structure monopolaire.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure I- 7 : Structure bipolaire.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure I- 8 : Monocellule électrolyseur PEM.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure I- 9 : Schéma d'une pile à combustible réversible.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure I- 10 : Structure d'une cellule PEM réversible URFC.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure I- 11 : Système d'énergie renouvelable.....</i>	<i>52</i>

Chapitre II

<i>Figure II-1: Modèle Bond Graph d'une pile à combustible réversible PEM (H2/O2) - Modèle à électrodes dissociées.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure II-2: Modèle Bond Graph d'une pile à combustible réversible PEM (H2/O2) - Modèle à électrodes non dissociées.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure II-3: Modèle circuit électrique d'une pile à combustible réversible PEM - Modèle à électrodes dissociées.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure II-4: Modèle circuit électrique d'une pile à combustible réversible PEM - Modèle à électrodes non dissociées.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure II-5: Modélisation de la réaction avec un élément « TFS » (sans les irréversibilités)</i>	<i>72</i>
<i>Figure II-6: Tests effectués sur une monocellule pile à combustible réversible.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure II-7: Mise en évidence de la problématique du changement de mode de fonctionnement instantané pour une pile à combustible réversible.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure II-8: Modèle d'impédance d'une pile à combustible réversible PEM autour d'un point de fonctionnement (I_{dc}, U_{dc}).....</i>	<i>82</i>
<i>Figure II-9: Interprétations de deux diagrammes d'impédances [1Hz ; 20kHz] obtenus expérimentalement à 7A et 10A pour un stack pile à combustible PEM de 200W [FONTES]</i>	<i>84</i>
<i>Figure II-10: Coupe typique d'un stack.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure II-11: Type de canaux dans une pile à combustible PEM.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure II-12: Exemple de canaux en Z – Cellule ELECTROCHEM présente au LAPLACE..</i>	<i>88</i>
<i>Figure II-13: Modèle fluide proposé pour l'électrode d'une CME d'un stack pile à combustible PEM.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure II-14: Influence du courant débité sur les pertes de charge ($T = 65^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ bars}$) ..</i>	<i>92</i>
<i>Figure II-15: Influence de la température sur les pertes de charge ($I = 15\text{A}$, $P = 2 \text{ bars}$).....</i>	<i>93</i>
<i>Figure II-16: Influence de la pression d'entrée sur les pertes de charges ($J = 0.3 \text{ A/cm}^2$, $T = 53^{\circ}\text{C}$).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure II-17: Influence de la longueur du tuyau extérieur sur les pertes de charge ($T = 53^{\circ}\text{C}$, $I = 15\text{A}$, $P = 2 \text{ Bars}$).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure II-18: Influence du diamètre du tuyau extérieur sur les pertes de charge ($T = 53^{\circ}\text{C}$, $I = 15\text{A}$, $P = 2 \text{ Bars}$).....</i>	<i>95</i>

Chapitre III

<i>Figure III-1 : Composants testés.....</i>	<i>103</i>
--	------------

<i>Figure III-2 : Principe de la spectroscopie d'impédance (convention récepteur)</i>	105
Figure III-3 : Montage expérimental pour la spectroscopie d'impédance.....	106
<i>Figure III-4 : Comparaison modèle/expérience pour trois spectres d'impédance</i>	108
<i>Figure III-5 : Effet de la porosité des électrodes ($I_{dc} = 600\text{mA}$)</i>	108
<i>Figure III-6 : Montage expérimental pour la mesure en régime quasi statique.....</i>	110
<i>Figure III-7 : Courbe tension-courant en quasi statique aller/retour pour une monocellule électrolyseur PEM ($T= 53^{\circ}\text{C}$).....</i>	110
<i>Figure III-8 : Courbe tension-courant pour plusieurs durées de mesures pour une monocellule électrolyseur PEM ($T= 53^{\circ}\text{C}$)</i>	111
<i>Figure III-9 : Comparaison de la courbe expérimentale et de celle du modèle ($T=53^{\circ}\text{C}$) ...</i>	112
<i>Figure III- 10 : Comparaison modèle/expérience pour trois spectres d'impédance (0.5A, 0.9A et 2A) pour le stack électrolyseur de 7 cellules.....</i>	113
<i>Figure III- 11 : Comportement du modèle en régime quasi statique à $T= 53^{\circ}\text{C}$ et $P = 1$ bar</i>	114
<i>Figure III-12 : Balayage en courant sinusoïdal à fréquence 1mHz</i>	115
<i>Figure III-13 : Balayages en courant sinusoïdal à trois fréquences de balayage (1mHz, 10mHz, 15mHz)</i>	115
<i>Figure III-14 : Montage expérimental pour la spectroscopie d'impédance</i>	116
<i>Figure III- 15 : Courbes mesurées de spectroscopie d'impédance de la cellule réversible en mode électrolyseur pour $I=0.3\text{A}$, 0.5A et 0.8A.....</i>	117
<i>Figure III- 16: Comparaison modèle / expérience pour trois spectres d'impédance en mode électrolyseur (0.3A, 0.5A et 0.8A)</i>	117
<i>Figure III- 17 : Spectroscopies d'impédance en mode pile à combustible</i>	118
<i>Figure III- 18 : Courbes mesurées de spectroscopie d'impédance de la cellule réversible pour les deux modes à $I=0.5\text{A}$</i>	119
<i>Figure III- 19 : Courbes mesurées de spectroscopie d'impédance de la cellule réversible pour les deux modes à $I=0.3\text{A}$</i>	120
<i>Figure III-20 : Montage expérimental pour les relevés en régime quasi statique.....</i>	120
<i>Figure III-21 : Courbe tension-courant en régime quasi statique de la cellule réversible en mode électrolyseur</i>	121
<i>Figure III-22 : Courbe tension-courant en régime quasi statique de la cellule réversible en mode pile à combustible</i>	122
<i>Figure III-23 : Courbe tension-courant aller/retour en régime quasi statique de la cellule réversible dans les deux modes de fonctionnement.....</i>	123
<i>Figure III-24 : Evolution de la tension lors de changements instantanés de modes de fonctionnement $I = \pm 200\text{mA}$ et $I = \pm 400\text{mA}$.....</i>	124
<i>Figure III-25 : Profil du courant appliqué.....</i>	125
<i>Figure III-26 : Comportement de la tension à vide</i>	126
<i>Figure III-27 : Montage pour les balayages en courant.....</i>	127
<i>Figure III-28 : Balayages sinusoïdaux en courant à 20mHz et 150mHz d'une amplitude crête à crête de 600mA.....</i>	127
<i>Figure III-29 : Balayage triangulaire en courant. Fréquence 22mHz, $\Delta I = 1\text{A}$.....</i>	129
<i>Figure III- 30 : Balayage triangulaire en courant. Fréquence 22mHz, $\Delta I = 1\text{A}$. Projection dans le plan tension-courant</i>	129

Chapitre IV

<i>Figure IV- 1: Exemple de nouveau « paysage » de l'énergie</i>	138
<i>Figure IV- 2 : Caractérisation d'un stack à $T = 53^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ bars</i>	139
<i>Figure IV- 3: Connexion des modèles de deux stacks associés en parallèle ou en série.....</i>	140
<i>Figure IV- 4: Association de deux stacks en parallèle.....</i>	140

<i>Figure IV- 5: Variation des courants de stacks avec la pression stack1</i>	141
<i>Figure IV- 6: Variation de la température des stacks avec la pression stack1</i>	142
<i>Figure IV- 7: Influence la variation de pression sur les pertes totales dans les stacks.....</i>	142
<i>Figure IV- 8:Variation des courants des deux stacks connectés en parallèles ($I1+I2=I=15A$) à $T = 326K$ lorsque la pression stack 1 varie</i>	143
<i>Figure IV- 9: Influence la variation de la température sur des courants des stacks et leurs pertes</i>	144
<i>Figure IV- 10 : Deux stacks en série</i>	145
<i>Figure IV- 11: Influence de la variation de pression du stack1 sur les tensions en connexion série</i>	145
<i>Figure IV- 12: Influence de la pression</i>	146
<i>Figure IV- 13:Influence de la variation de pression.....</i>	146
<i>Figure IV- 14: Influence de variation de la température</i>	147
<i>Figure IV- 15:Influence de variation de la température</i>	147
<i>Figure IV- 16 : Caractéristique tension-courant du stack électrolyseur PEM H-TEC StaXX7</i>	149
<i>Figure IV- 17:Association de deux stacks électrolyseurs en parallèle avec variation des paramètres opératoires</i>	149
<i>Figure IV- 18:Influence des paramètres opératoires sur la puissance électrique (montage série et parallèle)</i>	150
<i>Figure IV- 19:Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.....</i>	151
<i>Figure IV- 20:Modèle Bond Graph du générateur photovoltaïque</i>	152
<i>Figure IV- 21:Caractéristiques tension-courant puissance-tension pour différents ensoleillements</i>	152
<i>Figure IV- 22:Caractéristiques tension-courant d'un stack d'électrolyse de 7 cellules en série et du module photovoltaïque de 30 cellules permettant une alimentation au fil du soleil par couplage direct.....</i>	154
<i>Figure IV- 23:Production d'hydrogène par un électrolyseur avec/sans MPPT.....</i>	155
<i>Figure IV- 24 : Couplage des 2 panneaux solaires en parallèle avec 2 électrolyseurs en parallèle (//) avec et sans MPPT.....</i>	156
<i>Figure IV- 25 : Couplage des 2 électrolyseurs en série (+) avec 4 panneaux solaires associés en série (avec/sans MPPT).....</i>	157
<i>Figure IV- 26 : Architecture du système considéré.....</i>	158
<i>Figure IV- 27:Modèle Bond Graph de la batterie</i>	159
<i>Figure IV- 28:Circuits équivalents du hacheur dévolteur (a).....</i>	160
<i>Figure IV- 29:Modèles de l'onduleur monophasé</i>	161
<i>Figure IV- 30:Régulation onduleur monophasé</i>	162
<i>Figure IV- 31:Schéma complète du système photovoltaïque îloté</i>	164
<i>Figure IV- 32:Simulation du système îloté $E=1000W/m^2$, $T=25^{\circ}C$, $R=340$</i>	165
<i>Figure IV- 33:Simulation du système îloté $E=1000W/m^2$, $T=25^{\circ}C$, $R=85\Omega$.....</i>	165
<i>Figure IV- 34:Architecture de système hybride avec des composant électrochimique</i>	166

Annexe A

<i>Figure A- 1 : Une liaison type d'un Bond Graph</i>	<i>178</i>
<i>Figure A- 2 : Elément dissipatif</i>	<i>179</i>
<i>Figure A- 3 : Elément inertiel</i>	<i>179</i>
<i>Figure A- 4 : Elément capacitif.....</i>	<i>179</i>
<i>Figure A- 5 : Transformateur en Bond Graph</i>	<i>180</i>
<i>Figure A- 6 : Gyrateur en Bond Graph.....</i>	<i>180</i>
<i>Figure A- 7 : Jonction « I »</i>	<i>180</i>
<i>Figure A- 8 : Jonction « 0 »</i>	<i>181</i>
<i>Figure A- 9 : Relations cause-effet entre deux systèmes.....</i>	<i>181</i>
<i>Figure A- 10 : Orientation la causalité.....</i>	<i>181</i>
<i>Figure A- 11 : Relations de cause à effet pour les éléments L et C la causalité.....</i>	<i>182</i>

Liste des tableaux

Chapitre I

<i>Tableau I- 1 : Emissions de CO2 en grammes par kWh électrique produit par différentes filières.....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau I- 2 : Différents types de technologies d'électrolyseur</i>	<i>38</i>
<i>Tableau I- 3 : Données techniques actuelles (2008) des électrolyseurs</i>	<i>39</i>
<i>Tableau I- 4 : Comparaison des technologies Alcaline et PEM</i>	<i>41</i>

Chapitre II

<i>Tableau II-1 : Eléments utilisés pour la modélisation par circuits électriques.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau II-2 : Données géométriques d'un canal et des trous d'amenée et d'évacuation du gaz.....</i>	<i>90</i>

Chapitre III

<i>Tableau III-1 : Quelques fréquences typiques pour les spectres d'impédance obtenus</i>	<i>108</i>
<i>Tableau III-2 : Paramètres identifiés du modèle d'impédance pour une monocellule électrolyseur (T= 53°C).....</i>	<i>109</i>
<i>Tableau III-3 : Identification des paramètres à T =53 °C Pour une monocellule électrolyseur PEM.....</i>	<i>112</i>
<i>Tableau III-4 : Paramètres identifiés du modèle d'impédance de la cellule moyenne équivalente pour un stack électrolyseur de 7 cellules (T= 53°C).....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau III-5 : Identification des paramètres à T = 53°C pour un stack électrolyseur PEM114</i>	<i>114</i>
<i>Tableau III-6 : Quelques fréquences typiques pour les spectres d'impédance en mode électrolyseur.....</i>	<i>117</i>
<i>Tableau III- 7 : Paramètres identifiés par la spectroscopie d'impédance pour le mode électrolyseur.....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau III- 8 : Quelques fréquences typiques pour les spectres d'impédance en mode pile à combustible.....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau III-9 : Paramètres identifiés par la spectroscopie d'impédance pour le mode pile à combustible.....</i>	<i>119</i>
<i>Tableau III-10 : Identification des paramètres en mode électrolyseur à T = 53°C, P = 1bar</i>	<i>121</i>
<i>Tableau III-11 : Identification des paramètres en mode pile à combustible à T = 53°C, P = 1bar</i>	<i>122</i>
<i>Tableau III-12 : Comparaison des données pour les deux modes de fonctionnement pour les deux valeurs de courant 200mA et 400mA.....</i>	<i>125</i>

Chapitre IV

<i>Tableau IV- 1:Influence des variations des paramètres opératoires sur deux stack associés soit en série, soit en parallèle pour un point de fonctionnement représentatif.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau IV- 2: Quelques caractéristiques de l'électrolyseur PEM H-TEC StaXX7.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau IV- 3:Couplage parallèle de 2 modules solaires avec 2 électrolyseurs PEM en parallèle</i>	<i>156</i>
<i>Tableau IV- 4:Couplage des 4 panneaux solaires en série avec 2 électrolyseurs PEM en série</i>	<i>157</i>
<i>Tableau IV- 5: Paramètres du convertisseur dévolteur DC/DC.....</i>	<i>163</i>
<i>Tableau IV- 6: Paramètres du convertisseur dévolteur DC/DC.....</i>	<i>163</i>

Annexe A

Tableau A- 1 : Représentation des variables pour plusieurs domaines..... 178
Tableau A- 2 : Les éléments de base Bond Graph et leurs propriétés..... 182

Introduction générale

Avec les résultats des plus récentes études à l'échelle planétaire et suite aux rapports GEO4 et du GIEC publiés en 2007, le constat recueilli maintenant l'assentiment d'une majorité : la consommation mondiale d'énergie ne cesse de croître alors que les ressources énergétiques fossiles et fissiles, aisément exploitables mais épuisables, ne cessent de diminuer en conséquence [TURPIN], [FONTES] et cette consommation rapide des combustibles fossiles engendre des effets secondaires (gaz à effet de serre, déchets nocifs...) pouvant hypothéquer l'avenir de l'humanité. Remédier à cette situation implique des changements importants de notre système énergétique actuel. Il faut en effet souligner que les combustibles fossiles, sur lesquels est fondée son organisation actuelle, remplissent deux fonctions majeures : sources et vecteurs énergétiques. Ils constituent en effet non seulement 80 % des sources d'énergies primaires exploitées, mais aussi 78 % des vecteurs énergétiques à usage final, l'électricité, qui n'est qu'un vecteur, assurant les 22% restants. Ce qui laisse d'ailleurs promettre à l'électricité une très grande marge de pénétration et de développement dans le futur compte tenu de ses qualités intrinsèques.

Ce constat couplé au souci croissant de protection de notre environnement entraîne une montée en puissance des énergies renouvelables, en particulier solaires et éoliennes, justement pour la production d'électricité renouvelable. Ces dernières restent toutefois tributaires des aléas météorologiques et sont non uniformément réparties sur la planète : des études sont donc menées pour tenter de les stocker massivement pour en permettre une exploitation rationnelle optimisée et afin de renouveler également la fonction de vecteur énergétique des hydrocarbures fossiles.

Dans ce contexte, on sait que l'hydrogène est considéré comme un candidat très prometteur pour remplir cette fonction et pourrait devenir un vecteur énergétique très développé dans le futur. Les très nombreux travaux engagés depuis une décennie pour la production d'électricité par piles à combustible à hydrogène en témoignent. Produit aujourd'hui à partir des hydrocarbures fossiles, cet « hydrogène – énergie » peut en effet constituer un vecteur beaucoup plus propre de leur énergie, à condition de maîtriser la capture du CO₂ généré.

Mais la synthèse d'hydrogène – énergie à partir de l'eau offre également une piste intéressante pour stocker de manière efficace sous forme chimique une partie des énergies de flux renouvelables, particulièrement par la voie électrolytique. Désormais, l'électrolyse est ainsi associée à une future utilisation des énergies renouvelables. La pile à combustible à hydrogène pourrait ensuite retransformer de manière déportée et différée cette énergie chimique en énergie électrique.

C'est pourquoi, parallèlement aux travaux engagés au Laplace sur les piles à combustibles à membrane solide polymère en suivant approche systémique et énergétique qui s'est avérée fructueuse, ce laboratoire a choisi d'engager des travaux sur les électrolyseurs de même technologie en exploitant la même approche, ici aussi prometteuse. Et sur un plan théorique, cela a rapidement conduit à considérer une approche unifiée des deux modes de fonctionnement (HDR de C. Turpin). Notre travail de notre thèse, décrit en quatre chapitres dans ce mémoire, s'inscrit dans cette démarche.

Dans le premier chapitre nous présentons un état de l'art des piles à combustibles et des électrolyseurs en mettant particulièrement l'accent sur les différentes technologies de ces

derniers et aussi sur les dispositifs réalisant les deux fonctions pour des conversions hydrogène – électricité réversibles.

A l'issue de l'analyse des fonctionnements de ces dispositifs, le deuxième chapitre décrit le développement d'une modélisation énergétique unifiée d'une pile à combustible PEM, d'un électrolyseur PEM et d'une pile à combustible PEM réversible. Outre les phénomènes relevant des domaines électriques et chimiques, ce modèle développé en formalisme Bond Graph prend en compte les phénomènes relevant des domaines hydraulique et thermique.

Le troisième chapitre traite de la validation du modèle précédent après des caractérisations expérimentales de composant réels. Des méthodes spécifiques paramétrisation des modèles non linéaires sont présentées à cette fin.

Enfin le quatrième chapitre propose quelques exploitations des modèles pour l'étude de systèmes à pile à combustible et à électrolyseur, en considérant finalement un couplage aux générateurs photovoltaïques.

Chapitre I

**Motivation, Etat de l'art des systèmes
hydrogène- électricité**



Chapitre I

Motivation, Etat de l'art des systèmes hydrogène- électricité

I.1 Motivation : contexte énergétique et systèmes électrochimiques réversibles.....	25
I.1.1 Contexte énergétique	25
I.1.2 L'Electricité : une forme secondaire d'énergie de flux en développement constant... ..	26
I.1.3 Stockages énergétiques, des hydrocarbures fossiles aux combustibles de synthèse et systèmes électrochimiques réversibles	28
I.2 Un bref état de l'art et rappel du fonctionnement des piles à combustible PAC.....	33
I.2.1 Principe de fonctionnement de la pile à combustible PEM	33
I.2.2 Rendements d'une pile PEM	36
I.3. Un état de l'art des électrolyseurs d'eau.....	37
I.3.1 Technologies des électrolyseurs d'eau.....	38
I.3.2 Structures des électrolyseurs d'eau	39
I.3.2.1 Electrolyseurs à structure parallèle avec plaques monopolaires.....	39
I.3.2.2 Electrolyseurs à structure série avec plaques bipolaires	39
I.3.3. Comparaison entre Electrolyseurs Alcalins et PEM.....	40
I.3.4 Principe de fonctionnement et éléments technologiques d'un électrolyseur PEM.....	41
I.3.4.1 Fonctionnement de l'électrolyseur PEM	41
I.3.4.2 Rendement de l'électrolyseur du type PEM	43
I.3.4.3 Eléments technologiques	44
I.3.5. Description générale des phénomènes dans l'électrolyseur.....	45
I.3.5.1 La loi de Butler Volmer	45
I.3.5.2 Capacités de double couche	46
I.4 Un état de l'art des systèmes réversibles hydrogène – électricité combinés ou unitaires.....	47
I.4.1 Principe de fonctionnement et éléments technologiques d'une pile à combustible réversible unitaire URFC	47
I.4.1.1 Eléments technologiques d'une URFC	48
I.4.1.2 Fonctionnement des URFC.....	49
I.4.1.3 Tension d'une cellule réversible URFC.....	50
I.4.2 Applications des systèmes réversibles hydrogène – électricité RFC et URFC	50
I.4.2.1 Systèmes UPS (alimentation de secours).....	51
I.3.2.2 Energies renouvelables	51
I.3.2.3 Avion haute altitude	52
I.3.2.4 Application spatiale – eau en apesanteur	52
I.5 Conclusion du chapitre I.....	52
I.6 Références du chapitre	54



I.1 Motivation : contexte énergétique et systèmes électrochimiques réversibles

I.1.1 Contexte énergétique

On sait que nos besoins énergétiques sont actuellement couverts par l'exploitation massive des ressources fossiles, ces stocks d'énergie solaire lentement accumulés par les mécanismes naturels sous forme de composés hydrocarbonés. Leur combustion provoque la libération de dioxyde de carbone (CO₂) qui s'accumule dans l'atmosphère, un gaz à effet de serre (GES) susceptible de modifier l'équilibre climatique global : on sait les inquiétudes que cela suscite. Il faut dire que ces hydrocarbures fossiles présentent d'intéressantes qualités dont le fait déterminant qu'ils cumulent les fonctions de sources primaires et de vecteurs énergétiques à fortes densités massiques et volumiques, disponibles sous des formes aisément transportables, souvent solides ou liquides à température ambiante : ce sont des « énergies et des vecteurs de stock » [ASTIER1].

Le bouquet énergétique primaire est ainsi composé à 74% de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz), à 20 % par les énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, et éolien) et à 6% par le nucléaire [MULTON].

Par ailleurs la toute petite fraction de l'énergie rayonnée par le Soleil que la Terre intercepte représente annuellement 1,6 milliard de TWh, soit environ 8000 fois notre consommation énergétique annuelle. Autrement dit, l'énergie captée par la Terre pendant une heure pourrait couvrir les besoins énergétiques mondiaux actuels pendant un an. Par les grands mécanismes qui s'y manifestent, l'énergie du rayonnement solaire est ainsi à l'origine de presque toutes les autres sources d'énergie exploitables (vents, hydrologie, chaleur des mers, ...), exceptées nucléaires et géothermiques et celles des marées. On peut donc imaginer différents bouquets répondant largement aux besoins actuels de l'humanité. Parmi un très large choix dans lequel aucune solution ne doit être écartée, on peut particulièrement distinguer quatre sources principales combinant potentiel énergétique et accessibilité : l'hydraulique, l'éolien, la biomasse et, bien sûr, le rayonnement solaire lui-même, la ressource énergétique la plus abondante et la mieux partagée, avec une densité de puissance maximale qui ne dépasse toutefois que rarement les 1000 W/m² au sol.

Afin d'assurer un développement plus durable il apparaît donc indispensable d'évoluer vers des filières énergétiques qui n'augmentent plus les quantités de GES de l'atmosphère et hautement souhaitable de privilégier des sources réellement renouvelables à l'échelle de temps de leur consommation par l'homme. Les conclusions du Sommet de Kyoto ont donc fixé une réduction des émissions de GES telle que les quantités de CO₂ émises dans l'atmosphère en 2010 ne devront pas dépasser celles de 1990 (elles sont pourtant aujourd'hui supérieures de 8% à cet objectif et encore croissantes!). La période actuelle apparaît donc favorable au développement des énergies renouvelables, même si le contexte n'évolue que lentement en France, sans doute en raison d'un fort développement du nucléaire qui émet également très peu de GES.

En outre, les comparaisons en termes de mise en œuvre révèlent des difficultés particulières.

La biomasse se présente comme une « énergie de stock » sous formes de combustibles hydrocarbonés comparables aux énergies fossiles. Sous toutes ses formes on en considère une exploitation telle que le carbone libéré s'inscrive dans un cycle fermé, compatible avec les capacités des puits naturels d'absorption assurant une teneur stable en GES. La géothermie et la chaleur des mers sont aussi exploitables au gré du besoin.

A contrario, les autres sources renouvelables majeures, hydrauliques, éoliennes et solaires, sont des « énergies de flux » intermittentes voire aléatoires. L'énergie éolienne atteint aujourd'hui une maturité technico-économique certaine qui fait son succès ; elle produit principalement de l'électricité. L'énergie du rayonnement solaire parvenant au sol, bien plus abondante encore, peut être exploitée pour un usage thermique, ou pour produire de l'électricité par voies thermodynamique ou photovoltaïque. Mais ces énergies, de flux par nature, imposent d'être immédiatement consommées ou alors converties en une forme stockable. Seule l'énergie hydraulique est stockable sous sa forme initiale dans des barrages qui, au demeurant, ne sont pas sans impact environnemental. C'est d'ailleurs, à des degrés différents, le prix de toute mobilisation énergétique de masse ou concentrée.

Ainsi, les énergies renouvelables offrent des gisements considérables, mais par leur caractère « énergies de flux intermittentes » elles introduisent une problématique de valorisation tout à fait différente des énergies de stock, en imposant un stockage intermédiaire et/ou une mutualisation sous des formes à définir. A l'inverse des énergies fossiles ou fissiles de stock que l'on exploite au gré des besoins (« la consommation impose »), il s'agit au contraire ici de produire au maximum au gré des disponibilités du gisement renouvelable pour amortir une installation coûteuse qu'il s'agit aussi de ne pas surdimensionner : c'est donc ici la « production qui s'impose » via des fonctions de Maximum Power Point Tracking (fonctions MPPT).

I.1.2 L'Electricité : une forme secondaire d'énergie de flux en développement constant

L'électricité est une forme secondaire d'énergie, donc seulement un vecteur énergétique. C'est une énergie de flux, très difficile à stocker massivement en tant que telle (en condensateurs ou en bobines supraconductrices), transportée et distribuée via un réseau électrique. Il faut donc la produire au gré de la demande immédiate afin d'assurer, à flux tendu, l'équilibre stable du réseau de transport et de distribution électriques. Ce fil à la patte est quelquefois encombrant ou trop coûteux : ainsi 2,5 milliard d'individus n'ont pas accès à cette forme d'énergie synonyme de développement par manque de moyens. Et l'électricité ne représente que 15% en usage final, où il est souvent plus commode d'exploiter directement les sources primaires dans des procédés de combustion.

On peut quand même stocker l'électricité indirectement en la retransformant. Le stockage en barrages par pompage - turbinage est le plus répandu des stockages lourds : avec 90 GW installés en 2004, il représente 3% de la capacité mondiale de production d'électricité. Il pallie notamment la relative lenteur de réglage imposée par les centrales nucléaires. Le stockage en batteries d'accumulateurs électrochimiques (lié au réseau ou autonome) est surtout celui qui permet actuellement de disposer d'une électricité pour des applications autonomes indépendantes du réseau qui connaissent une croissance phénoménale depuis quelques années accompagnant celle de l'électronique. Mais il cause aussi souvent bien des soucis et n'offre qu'une autonomie énergétique réduite.

L'électricité est une forme d'énergie intrinsèquement propre dans ses phases de transport, de distribution et d'usages. Ces qualités font que nombre d'applications de confort exploitent l'électricité, particulièrement tous les domaines de l'information, de la communication, de la domotique et du contrôle électronique. Et l'on assiste à une pénétration continue et croissante de tous les domaines d'activités par ce vecteur qui gagne aussi aujourd'hui les transports autonomes (automobiles, aéronefs) et le traitement de la matière (procédés).

En revanche la production d'électricité actuelle reste très perfectible car majoritairement d'origine fossile ou fissile (*Figure I- 1*) dans des centrales thermiques présentant un rendement de conversion inférieur à 40 %, soient 60% de chaleur rarement récupérée : un énorme gâchis d'une énergie non renouvelable. Les centrales à cogénération, encore rares, apportent une amélioration notable. Le tableau (I-1) indique les émissions de CO₂ en fonction de filières de génération d'électricité. Et il en résulte que la production d'électricité est aujourd'hui le premier poste émetteur de CO₂ au niveau de la planète.

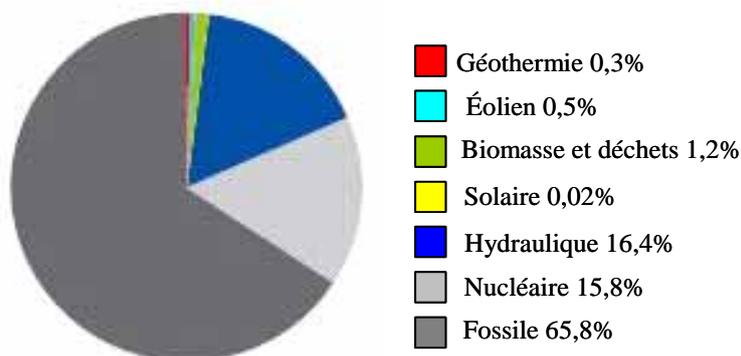


Figure I- 1 : Bouquet mondial de production d'électricité en 2004 (Total 17386 TWh) Rapport AIE 2005

Soulignons enfin que les principales sources d'énergie non émettrices de GES, sont elles-mêmes majoritairement productrices d'électricité (nucléaire, éolien, solaire photovoltaïque). Cette électricité apparaît dès lors comme la « forme primaire exploitable » de ces sources. Elles impliquent donc la disponibilité ou l'installation d'un réseau de transport et de distribution, local ou étendu, et restent tributaires d'un stockage pour toutes les applications autonomes indépendantes d'un réseau, notamment pour les transports.

<i>Filière</i>	<i>G CO₂/ kWh</i>
Hydraulique	4
Nucléaire	6
Eolien	3 à 22
Photovoltaïque	60 à 150
Gaz cycle combiné	427
Gaz	883
Fuel	891
Charbon	978

Tableau I- 1 : Emissions de CO₂ en grammes par kWh électrique produit par différentes filières

De plus, les électricités d'origine éolienne ou PV héritent du caractère intermittent voire aléatoire de la source primaire, qu'il s'agit de « laisser produire » au maximum pour raisons économiques (MPPT), ce qui exclut un pilotage équilibrant production et consommation. Dès

lors que les puissances et les capacités de production de ces unités deviennent significatives sur un réseau, il apparaît indispensable d'introduire un degré de liberté en disposant d'une capacité de production pilotable comparable. Celle-ci peut être constituée par des stockages adaptés, vidés durant les pointes de consommation et régénérés durant les creux. Le dimensionnement de ces dispositifs de production et stockage doit intégrer les aspects intermittents et aléatoires du gisement comme de la consommation. Cette difficulté pénalise la production d'électricité renouvelable dont la *Figure I- 1* montre qu'elle stagne, voire diminue en part relative.

Par ailleurs, depuis plusieurs années de nombreuses applications ou fonctions émergentes manifestent de nouveaux besoins en électricité indépendante du réseau de distribution pour des applications mobiles ou nomades : le stockage électrochimique y prend alors une part de premier plan tout en révélant plusieurs handicaps ou insuffisances en termes de densité d'énergie ou de puissance, donc d'autonomie ou de durée de recharge.

I.1.3 Stockages énergétiques, des hydrocarbures fossiles aux combustibles de synthèse et systèmes électrochimiques réversibles

Dans les développements précédents, le besoin de stockage d'énergie, et notamment d'énergie électrique, est apparu particulièrement crucial dans deux contextes en fort développement : énergies renouvelables intermittentes, systèmes autonomes indépendants du réseau. Toutes les formes d'énergie sont a priori utilisables pour réaliser un stockage par différents procédés.

Le stockage sous forme chimique dans un composé adapté sait offrir simultanément des performances élevées en énergies massiques et volumiques et une grande variété de qualités, par exemple en termes de commodité de transport et de stabilité. Tel est précisément le cas des hydrocarbures exploités en combustion directe dans une majorité d'applications malgré de piètres rendements, pour assurer chauffage, propulsion ou production d'électricité, y compris pour la génération d'électricité à bord de systèmes autonomes stationnaires ou mobiles.

Un moyen très commode et fort répandu de stocker et de déstocker, de façon réversible ou non, une énergie électrique est la batterie d'accumulateurs électrochimiques. Ces accumulateurs primaires ou rechargeables représentent un marché considérable en très forte croissance en raison du développement explosif de toutes les applications électroniques relevant des nouvelles technologies de l'information et communication. Plusieurs milliards d'accumulateurs de toutes puissances sont ainsi consommés chaque année. Et la variété des technologies disponibles s'est particulièrement enrichie depuis quelques années : aux traditionnels plomb-acide et nickel-cadmium sont venus s'ajouter le nickel-métal-hydrure (NI-MH) et le lithium-ion (Li-Ion) ou lithium-polymère en versions « énergie » ou « puissance » et d'autres couples sont annoncés.

Pourtant ces dispositifs présentent des performances encore très inférieures aux systèmes thermiques en termes de densité massiques et volumiques d'énergie et de puissance, insuffisantes satisfaire les mêmes missions. En effet, tandis que l'essence offre une énergie de 10 kWh par kg, (soient 1500 Wh/kg utiles avec un rendement de 15%), les meilleurs accumulateurs Li-Ion du moment, offrent seulement 150 Wh/kg dans les meilleures conditions. A cette faible capacité énergétique s'ajoute une densité de puissance elle aussi pénalisante qui rallonge d'autant la durée de recharge du stockage. Certains composants, tels les supercondensateurs, sont plus aptes aux recharges ou décharges rapides, mais au détriment de l'énergie massique (5Wh/kg). Il s'y ajoute enfin souvent une réelle difficulté de la détermination de l'énergie restant véritablement disponible (jauge énergétique) ou plus

précisément de l'évaluation de la faisabilité d'une mission donnée (fonction jauge systémique ou fonctionnelle).

L'analyse de ce contexte indique donc qu'il serait judicieux de passer d'une situation actuelle dominée par les hydrocarbures fossiles, énergies de stock à la fois sources et vecteurs, à une situation exploitant d'autres vecteurs présentant les qualités suivantes : être aisément stockables et transportables, ne contenant pas de carbone fossile et favorisant le développement des sources d'énergies renouvelables.

Plusieurs voies complémentaires se présentent :

- séquestrer le CO₂ émis par l'utilisation des hydrocarbures fossiles ou traiter ces derniers pour séquestrer le carbone fossile et ne conserver que l'hydrogène restant ;
- exploiter des hydrocarbures élaborés à partir du CO₂ de l'atmosphère, par exemple des biocarburants (cycle fermé réalisant le stockage direct de l'énergie solaire) ;
- exploiter des combustibles de synthèse sans carbone fossile élaborés à partir d'énergies non émissives en GES, nucléaires ou renouvelables : le candidat le plus cité aujourd'hui est l'hydrogène élaboré par thermolyse ou électrolyse de l'eau abondamment disponible, mais d'autres candidats sont également envisageables.

Parmi les nombreuses possibilités envisageables se dégage donc particulièrement le couple « électricité – hydrogène », deux vecteurs énergétiques aux propriétés complémentaires. Tandis que l'électricité est un « vecteur de flux », l'hydrogène est un « vecteur de stock » très énergétique (30 kWh par kg) et l'on passe directement de l'un à l'autre par la réaction réversible (I-1), au moyen de procédés électrochimiques propres et efficaces, impliquant respectivement des électrolyseurs ou des piles à combustibles.



Réaction (I-1) : Réaction de conversion réversible entre vecteurs hydrogène et électricité

Les piles à combustibles (PAC), générateurs statiques d'électricité et de chaleur sont objets d'un véritable engouement médiatique récent. Deux technologies sont actuellement prometteuses et connaissent d'intenses efforts de R&D. D'une part les PAC à membrane polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à des températures basses comprises entre 50 et 90 °C qui sont les plus développées. Le rendement en électricité, supérieur à 80% en théorie, est supérieur à 50% en pratique. D'autre part les PAC à oxydes solides SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell) fonctionnant à des températures supérieures à 600 °C ce qui implique un moins haut rendement mais permet de valoriser la chaleur produite en cogénération. Avec ces PAC, on dispose donc de nouveaux générateurs électriques intrinsèquement non polluants a priori, exploitant un combustible très énergétique pour un usage électrique décentralisé ou embarqué. Mais des améliorations technologiques et des baisses de coûts sont encore indispensables pour permettre leur diffusion effective.

Pour leur part, les électrolyseurs alimentés par électricité décomposent l'eau en hydrogène et oxygène avec un rendement supérieur à 50%. Un apport de chaleur améliore ce rendement déjà bon et l'on envisage par exemple d'exploiter simultanément l'électricité et la chaleur de

centrales nucléaires futures pour produire de l'hydrogène avec des électrolyseurs à hautes températures (800°C) avec de très bons rendements.

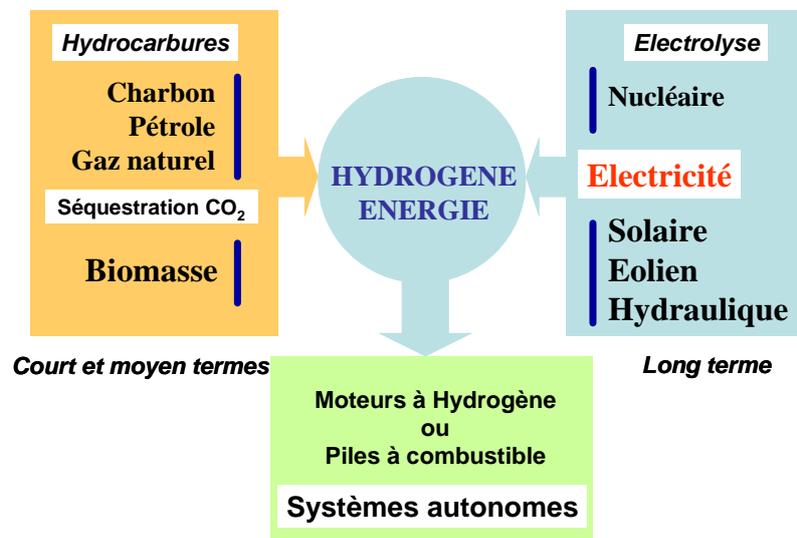


Figure I- 2 : Des sources primaires à « l'hydrogène énergie », nouveau vecteur de synthèse

L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement produit directement à partir des hydrocarbures pour l'industrie chimique (hydrogène-chimie). Mais on peut envisager de produire de l'hydrogène-énergie (à usage énergétique) ainsi que l'illustre la *Figure I- 2*. A court terme, l'exploitation des combustibles fossiles paraît incontournable mais on espère réduire les émissions de GES par séquestration du carbone si cela est faisable : les recherches sont engagées. A plus long terme cet hydrogène-énergie serait synthétisé par une électrolyse exploitant une électricité et une chaleur d'origines renouvelable et/ou nucléaire. On peut aussi l'obtenir par thermolyse avec du rayonnement solaire concentré. Il en constituerait le vecteur plus aisément stockable et transportable que les formes sources. Associé aux électrolyseurs et aux piles à combustibles, il apparaît très complémentaire de l'électricité et susceptible d'apporter une réponse élégante au problème posé par le caractère intermittent des énergies renouvelables, un obstacle à leur valorisation efficace.

On peut donc concevoir un nouveau paysage de l'énergie tel que celui de la *Figure I- 3* dans lequel électricité, hydrogène et piles à combustibles apporteraient des solutions à la réduction des GES et à la valorisation des énergies renouvelables et de l'énergie nucléaire, en contribuant à la stabilisation du réseau électrique général ou pour des applications nécessitant une électricité hors réseau électrique. Si le changement est considérable une fois opéré, il est aussi clair qu'il peut être continu et progressif en termes de solutions technologiques et d'investissements, car l'hydrogène apparaît compatible avec les trois formes d'énergies primaires : fossiles, nucléaires, renouvelables. Et cette réelle qualité n'est sans doute pas étrangère à l'engouement qu'il suscite dans de nombreux milieux, amplement relayé par les médias!

Il faut souligner cependant que, bien qu'effectivement très énergétique en masse, l'hydrogène est un gaz très léger et volatil à température ambiante ; son stockage est beaucoup plus difficile que celui des hydrocarbures liquides ou gazeux qui bénéficient d'une meilleure énergie volumique.

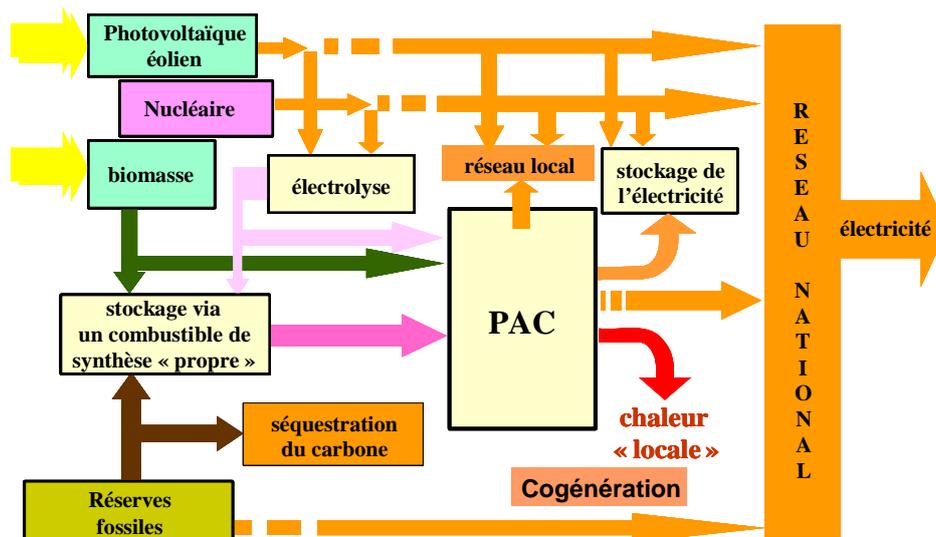


Figure I- 3 : Exemple de nouveau « paysage » de l'énergie

La pile à combustible peut être couplée localement à un générateur d'hydrogène ou bien un électrolyseur d'eau pour former un ensemble réversible appelé « pile à combustible régénératif», RFC en anglais [Regenerative Fuel Cell].

Ce système réversible hydrogène – électricité est alors capable de fonctionner selon deux modes. Le premier privilégie le mode pile pour produire l'électricité et la chaleur en recombinant l'hydrogène et l'oxygène. Le second privilégie le mode électrolyseur pour produire du dihydrogène et du dioxygène en décomposant la molécule d'eau. Ce système est ainsi capable de produire ou de consommer les gaz hydrogène et oxygène [JAMES]. Il est ainsi capable de stocker l'énergie (phase de délestage) lorsque la charge est alimentée par une autre source (batteries, supercondensateurs...) via une source d'énergie renouvelable (solaire, éolien...).

Les avantages d'utilisation d'un tel système de conversion réversible sont liés au fait que son utilisation s'apparente à celle d'une batterie tandis que l'énergie stockée est indépendante de son volume et de sa taille, mais ne dépend que de la taille des réservoirs. La capacité de production des gaz dépend de l'électrolyseur et de son alimentation tandis que la puissance de production électrique dépend de celle de la pile. Et celle-ci peut aussi être hybridée. Toutes ces variables intervenant dans la gestion de l'énergie et le dimensionnement des composants énergétiques sont ainsi découplées, ce qui offre de larges choix.

Le système réversible hydrogène – électricité (RFC) peut donc théoriquement fonctionner dans un cycle fermé et pourrait servir de base à une économie de l'hydrogène basée sur l'exploitation des énergies renouvelables.

Mais on peut aussi concevoir un composant unique pour réaliser les deux modes de fonctionnement électrolyseur et pile, un dispositif auquel s'est par exemple intéressé la NASA pour assurer le vol permanent à haute altitude de drones solaires utilisés en stations de télécommunication. Ce système réversible appelé URFC en anglais [Unitized Regenerative Fuel Cell] est a priori plus intéressant que deux unités séparées (pile à combustible et électrolyseur) du fait de la réduction des coûts d'achat, du nombre réduit des équipements périphériques nécessaires à son fonctionnement, de la taille du système et de la masse de l'ensemble. Il reste dimensionné pour la puissance et non pour l'énergie, l'énergie stockée ne dépendant que de la taille des réservoirs.

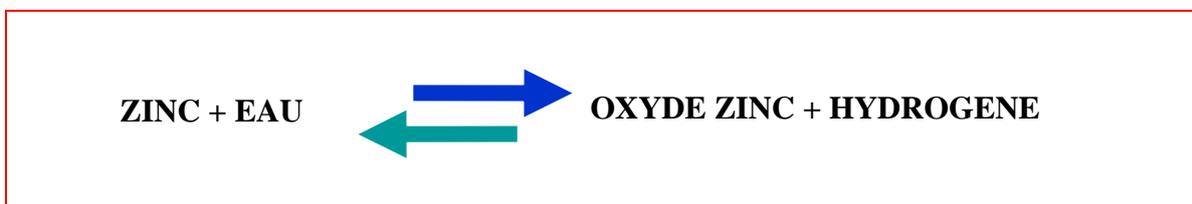
Par la suite nous le dénommons simplement « pile à combustible réversible unitaire » ou URFC.

Mais l'hydrogène n'est pas le seul candidat à cette fonction de vecteur chimique de stock renouvelée. On peut en imaginer beaucoup d'autres, comme par exemple des métaux tels que le zinc, eux aussi synthétisés par électrolyse à partir de leur oxyde naturel par la réaction (I-2).



Réaction I-2 : Réaction de conversion réversible entre vecteurs zinc et électricité

Le zinc ainsi produit est susceptible d'être « consommé » dans des piles métal-air pour régénérer l'oxyde et produire de l'électricité suivant la réaction inverse. Le zinc peut aussi être utilisé comme un précurseur de l'hydrogène suivant la réaction (I-3) :



Réaction I-3 :

Enfin, il faut indiquer les batteries à recirculation constituées de deux réservoirs de réactifs intervenant dans une réaction redox réversible qui est opérée par un composant unitaire de type URFC ainsi que l'illustre l'exemple de la *Figure I- 3*.

Ici encore, la puissance du dispositif est liée au dimensionnement de l'URFC, tandis que son énergie stockée ne dépend que de la taille des réservoirs. Ces unités sont pressenties pour du stockage lourd sur réseau. En effet, on dispose là de l'équivalent chimique d'un barrage réversible fonctionnant en pompage turbinage.

Cette présentation laisse donc apparaître de très nombreuses alternatives potentielles passant par une imbrication de plus en plus étroite entre les dispositifs de production d'électricité et ceux de stockage, que l'on peut concevoir comme répartis sur un réseau étendu, ou interconnectés au sein du réseau localisé de production décentralisé d'électricité, ou d'un système autonome à réseau embarqué.

Ces dispositifs seront intégrés à des systèmes énergétiques hybrides, d'architectures plus ou moins complexes, à concevoir et à optimiser. Ce développement passe notamment par l'exploitation de modèles adaptés.

Et il apparaît donc clairement l'intérêt de développer une modélisation des composants électrochimiques réversibles qui à terme, pourraient constituer le cœur de ces nouveaux systèmes de stockage électrochimiques unitaires ou composites beaucoup plus diversifiés que les accumulateurs.

Dans ce travail nous nous sommes spécialement intéressés aux systèmes réversibles hydrogène électricité sur lesquels nous nous concentrons dans la suite en commençant par un état de l'art des composants.

De nombreuses présentations des piles à combustibles sont aujourd'hui disponibles dans de nombreux documents, nous n'en donnerons donc ici qu'une présentation succincte pour mieux développer ensuite un état de l'art des électrolyseurs et des piles réversibles moins communs pour l'instant.

I.2 Un bref état de l'art et rappel du fonctionnement des piles à combustible PAC

La pile à combustible est un dispositif complexe qui met en œuvre un procédé électrochimique pour convertir directement en électricité une partie de l'énergie chimique stockée dans des combustibles divers suivant les technologies, l'hydrogène étant le plus classique, mais aussi des alcools, le gaz naturel ou autres hydrocarbures. Parmi les différentes technologies en lice, deux technologies, à électrolytes solides sont particulièrement prometteuses :

- les piles à électrolyte solide dite SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) fonctionnant à haute température supérieure à 600°C encore peu développées mais très prometteuses pour la valorisation de la chaleur à haute température en cogénération.
- les piles à membrane polymère échangeuse de protons dites PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [SAMMES]. Leur électrolyte est un polymère conducteur de protons aux températures comprises entre 50 et 90 °C. Elle fonctionne donc à basse température avec un rendement supérieur à 50% et son fonctionnement est silencieux, autant de qualités qui suscitent de nombreux développements et expériences en cours aujourd'hui pour évaluer cette technologie. Prometteuse pour la production d'énergie électrique décentralisée [SAISSET], elle convient potentiellement pour de très nombreuses applications jusqu'aux très petites puissances. Par exemple le 4 avril 2008. – La société d'aéronautique américaine Boeing a annoncé avoir fait voler pour la première fois au début 2008 en Espagne un avion propulsé par une pile à hydrogène [BOIENG].

C'est sur des piles de cette technologie PEM qu'ont porté nos travaux et que nous présentons donc dans ce document.

I.2.1 Principe de fonctionnement de la pile à combustible PEM

La pile à combustible PEM met en jeu la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur.

La *Figure I- 4* représente une cellule de pile PEM constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par l'électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique, une membrane polymère en Nafion ou Gore d'une épaisseur typique d'une centaine de micromètres. Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface électrolyte électrode ou se situent une couche de diffusion des gaz et une couche d'activation contenant le catalyseur (souvent du platine) nécessaire à l'activation de la réaction [ASTIER2].

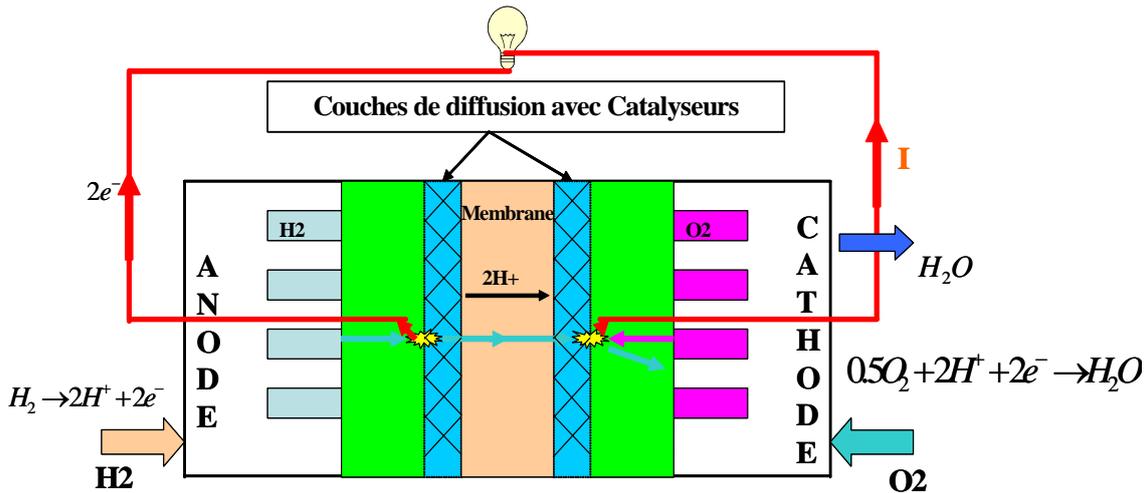


Figure I- 4 : Constitution d'une cellule de PAC PEM

L'hydrogène H_2 alimente le côté anode (électrode négative) : ses atomes sont dissociés en électrons et en protons. Les protons traversent la membrane, tandis que les électrons circulent de l'anode vers la cathode (électrode positive) par les électrodes et le circuit électrique extérieur dans lequel une partie de leur énergie potentielle est convertie en travail utile. L'oxygène O_2 (pur ou de l'air) alimente le côté cathode et se combine aux protons qui ont traversé la membrane et aux électrons venant du circuit électrique pour donner de l'eau. Cette eau issue de la réaction électrochimique doit être évacuée, souvent par un débit d'air en excès. La pile à combustible constitue donc un dispositif de transformation de matière et de conversion d'énergie fortement hétérogène. Le résultat net des réactions simultanées au sein de ce dispositif de conversion électrochimique est une production d'eau accompagnée de production d'électricité à courant continu et de chaleur suivant les réactions :

- A la cathode (électrode positive), réduction de l'oxygène

$$0.5O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad (I-4)$$
- A l'anode (électrode négative), oxydation de l'hydrogène

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (I-5)$$

- La réaction d'oxydoréduction totale s'écrit :



Cette réaction est exothermique: à $25^\circ C$, l'enthalpie libre de la réaction est de -237 kJ/mol ou -229 kJ/mol selon que l'eau formée est liquide ou gazeuse.

La quantité maximum d'énergie électrique produite dans une cellule PEM correspond à l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de la réaction ci-dessus, liée à l'enthalpie de cette même réaction par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I-7)$$

Le courant de sortie est le produit de la charge électrique nF échangée par mole de réactif hydrogène par son débit molaire J_{H_2} :

$$I = nFJ_i \quad (I-8)$$

Dans une conversion idéale sans pertes et sans stockage, la conservation de l'énergie implique la continuité de la puissance:

$$EI = J_i \Delta G \quad (\text{I-9})$$

Il résulte de ces équations que :

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{I-10})$$

Comme le nombre d'électrons impliqués dans la réaction vaut $n=2$, et F est la constante du Faraday (96485 coulombs/électron-mole) sont connus, le potentiel théorique à vide à l'équilibre thermodynamique à 1 bar de pression et à 25°C en conditions standards (eau est formée à l'état liquide) est donné par :

$$E_{rev}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237,340 \text{ J/mol}}{2 \times 96485 \text{ As/mol}} = 1,23V \quad (\text{I-11})$$

$E_{rev}^0 = 1,18V$ Lorsque l'eau est formée à l'état gazeux.

En pratique, ce potentiel à vide théorique est fonction de la pression et de la température et donné par la relation suivante :

$$E_{(p,T)} = -\left(\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}}\right) \quad (\text{I-12})$$

On définit a comme un coefficient d'activité ou le rapport entre les pressions partielles des réactifs (H_2 et O_2) ou produit (H_2O) et pression atmosphérique (pour le produit liquide de l'eau $a_{H_2O} = 1$).

En pratique, le potentiel d'une cellule PEM est inférieur au potentiel théorique en raison de pertes internes à la pile à combustible qui ont les origines suivantes :

1. Pertes d'activation
2. Pertes ohmique de conduction électronique et ionique dans l'électrolyte
3. Pertes de diffusions liées aux transports de matière

La *Figure I- 5* montre l'allure typique d'une courbe de polarisation statique de la pile à combustible PEM. Les différentes pertes (activations, ohmiques et diffusions) sont présentes à toutes les valeurs de courant avec des prépondérances diverses.



Figure I- 5 : Courbe polarisation d'une cellule PEM

Cette caractéristique statique est importante pour évaluer les performances de la pile. Elle dépend de plusieurs paramètres : l'hydratation de la membrane et son épaisseur, le type de catalyseur, et des paramètres opératoires (la température et la pression). La température typique de fonctionnement est comprise entre 60°C et 80°C.

Chaque technologie de pile réelle présente une structure géométrique propre, cependant les composants principaux restent les mêmes. Le cœur de la pile est ainsi constitué :

- Des électrodes,
- De l'électrolyte,
- Des backings (couche de diffusion entourant les électrodes),
- Des plaques bipolaires.

I.2.2 Rendements d'une pile PEM

Le rendement d'un processus de transformation d'énergie est défini comme :

$$\eta = \frac{\text{énergie récupérée}}{\text{énergie fournie}} \quad (\text{I-13})$$

Le rendement de la pile à combustible est donc égal au rapport entre l'énergie électrique délivrée et l'énergie potentielle de l'hydrogène consommé pour produire cette électricité.

Mais il n'est pas simple à définir.

D'abord l'énergie potentielle de l'hydrogène n'est pas intrinsèque et il faut définir quelle énergie potentielle de l'hydrogène on considère, car celle-ci dépend des réactifs et des conditions de la réaction.

On est ainsi conduit à distinguer différents rendements.

Rendement thermodynamique :

Si l'on se réfère à l'énergie libérée sous forme de chaleur lors de la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène dans des conditions données de pression, de température et d'état des réactifs consommés et produits formés, donnée par la variation d'enthalpie, on définit le rendement thermodynamique par le rapport entre le travail électrique récupérable et l'enthalpie de la réaction à l'équilibre thermodynamique :

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G^0(T)}{\Delta H^0(T)} \quad (\text{I-14})$$

Pour la réaction de formation de l'eau, lorsque celle-ci est produite à l'état liquide à 25°C et sous une pression de 1bar, ces grandeurs valent :

- variation d'enthalpie libre standard : $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$
- variation d'enthalpie standard : $\Delta H^0 = -265.8 \text{ kJ/mol}$.

Le rendement thermodynamique vaut alors : $\eta_{thermo} = 83\%$

Mais toute l'énergie libre de Gibbs n'est convertie en énergie électrique en raison des pertes associées aux flux en fonctionnement hors équilibre thermodynamique.

Rendement faradique :

Le rendement faradique tient compte du nombre d'électrons effectivement obtenus par mole de carburant présent. Pour l'hydrogène, on a en général un rendement de **1** (c'est à dire 2 moles d'électrons (2 Faraday) par mole d'hydrogène).

Le rendement faradique tient aussi compte des possibilités de court circuit interne, soit par conduction électronique dans l'électrolyte, soit par mise en contact du combustible et du comburant (combustion catalytique).

Rendement voltaïque :

Ce rendement se calcule par le rapport entre la tension de sortie de la pile et la tension E^0 à la température concernée :

$$\eta_{voltaïque} = \frac{V_{pile}}{1,23} \quad (I-15)$$

Rendement matière - Quantités de combustibles :

Ce rendement concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes. En effet, dans une pile, chaque ensemble "membrane-électrodes" doit être alimenté de manière identique, ce qui suppose un même débit et des pressions partielles identiques. Ces ensembles étant en série, tout défaut pour l'un d'eux se répercute sur tous les autres. On définit un coefficient d'utilisation des gaz que l'on estime typiquement à 95% :

$$\eta_{matière} = 95\%$$

Rendement global de la pile :

Le rendement global de la pile prend en compte tous les rendements précédents :

$$\eta_{global} = \eta_{thermo} \cdot \eta_{voltaïque} \cdot \eta_{matière} \cdot \eta_{matière} \quad (I-16)$$

En pratique, la tension d'utilisation d'une cellule de PEM se situe autour de 0,7V. Nous pouvons alors calculer un rendement global approximatif [FONTES]:

$$\eta_{global} = 0,43$$

I.3. Un état de l'art des électrolyseurs d'eau

En 1839, William Groove découvrit le processus de production de l'énergie électrique à partir de la réaction de recombinaison de l'eau, la pile à combustible, à partir d'un système électrolyseur alcalin fabricant de l'hydrogène [KETELAAR]. Le développement des électrolyseurs d'eau de type PEM, beaucoup plus récent, est historiquement lié, comme pour les piles de même technologie PEM, au développement des membranes électrolytiques par la firme américaine Dupont. Le premier électrolyseur utilisant cette technologie a été fabriqué en 1966 par la compagnie General Electric [DAVENPORT]. Dans un premier temps, ces électrolyseurs ont été utilisés pour des applications spécifiques (domaine spatial, sous-marin) puis pour des applications industrielles plus classiques : production de gaz de grandes puretés pour l'industrie et pour des laboratoires, stations services pour véhicules à hydrogène.

ABB a notamment développé en Suisse entre 1976 et 1989 l'électrolyseur Membrel d'une puissance de 100 kW [STUCKIN], le Japon est également actif dans le cadre d'un projet d'énergie solaire [MILLET].

I.3.1 Technologies des électrolyseurs d'eau

Il existe actuellement trois types d'électrolyseur d'eau classés selon la nature de leur électrolyte dont résulte leur température de fonctionnement :

- Les électrolyseurs Alcalins, commercialisés et représentant la quasi-totalité des ventes d'électrolyseurs. L'électrolyse est réalisée à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la concentration varie en fonction de la température de fonctionnement.
- Les électrolyseurs SOE (Solid Oxide Electrolyser), à oxyde solide, un électrolyte en céramique, conducteur à haute température sont encore au stade de la recherche [ANATOLY]. Cette technologie est directement issue des développements de piles à combustible de type SOFC, fonctionnant entre 600 et 1100°C et cet électrolyse à haute température (EHT) est un des procédés de production d'hydrogène à grande échelle les plus prometteurs pour le futur [CEA].
- Les électrolyseurs PEM, à membrane échangeuse de protons, sont encore cours de développement mais proches de la commercialisation. Cette technologie se distingue par un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de protons PEM à basse température.

Les tableaux suivants montrent les différents types d'électrolyseurs et leurs données techniques [IREC]:

Type	Electrolyte	électrode	Réaction totale
PEM	Proton exchange membrane (Nafion)	Anode : graphite-PTEE+Ti/RuO ₂ , IrO ₂ Cathode: graphite+Pt/pt	Anode $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ Cathode $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
KOH Alcalin	KOH/NiO, IMET™ (Inorganic Membrane Electrolysis)	Anode: Ni, Fer/Ni alloys, metal oxides Cathode : steel + Ni/ Ni-Co	Anode : $4HO^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ Cathode : $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4HO^- + 4e^-$
SO Haute température	a) :Zirconia ceramics. b) Zirconia oxide cermaics	Anode : ceramics Cathode :ZrNi cermets/CeOx	a) Anode : $2O_2^- \rightarrow O_2 + 4e^-$ Cathode : $2H_2O + 4e^- \rightarrow 2O_2^- + 2H_2$ b) Anode : $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ Cathode : $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$

Tableau I- 2 : Différents types de technologies d'électrolyseur

Type	Température de fonctionnement °C	Pression de fonctionnement bars	consommation électrique kWh/Nm ³ de H ₂	Rendement énergétique %	Etat du marché
PEM	80-100	1-70	6	80-90	développement
Alcaline	50-100	3-30	4-5	75-90	commercialisé
Haute température	800-1000	??	3-3.5	80-90	recherche

Tableau I- 3 : Données techniques actuelles (2008) des électrolyseurs

I.3.2 Structures des électrolyseurs d'eau

Nous pouvons aussi distinguer les électrolyseurs d'eau selon leurs structures [PAPP] :

I.3.2.1 Electrolyseurs à structure parallèle avec plaques monopolaires

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient de plaques monopolaires. Comme le montre la *Figure I- 6*, chaque anode est connectée au pôle positif de l'alimentation électrique et chaque cathode au pôle négatif, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle.

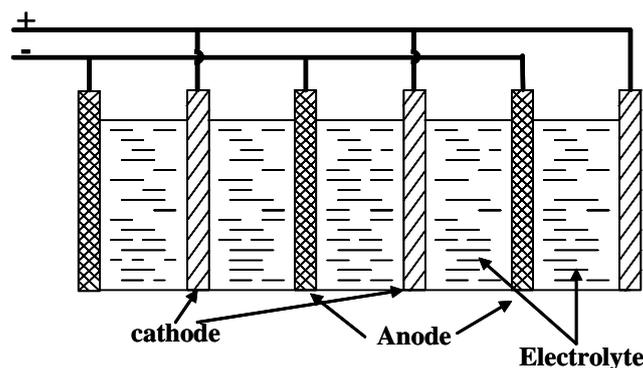


Figure I- 6 : Structure monopolaire

I.3.2.2 Electrolyseurs à structure série avec plaques bipolaires

Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre : les plaques bipolaires. Les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en série (schéma type *Figure I- 7*). La conduction électrique s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique.

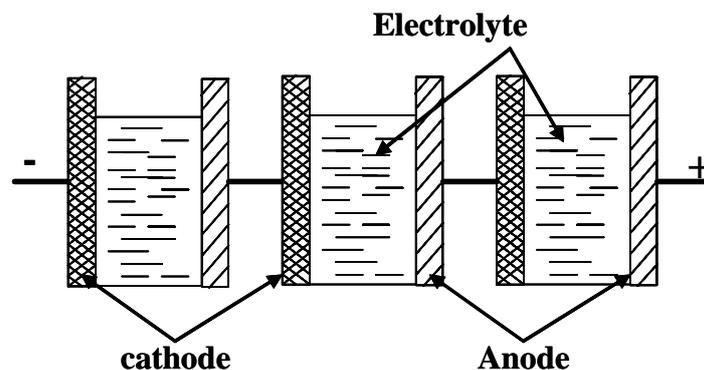


Figure I- 7 : Structure bipolaire

Les assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une tension d'alimentation plus élevée grâce à la mise en série. Ils permettent une densité de courant plus élevée et une meilleure compacité. Cette conception introduit cependant une difficulté supplémentaire: l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode).

Tous les systèmes industriels actuels, ou presque, reposent sur la technologie bipolaire, alors que quelques fournisseurs d'électrolyseurs de petites capacités proposent encore des structures monopolaires. Dans tous les cas, les recherches sur les matériaux sont fondamentales. Les cellules d'électrolyse doivent être étanches (cas de l'électrolyte liquide), isolées électriquement et résistantes à la corrosion dans des conditions de température et pression parfois élevées.

I.3.3. Comparaison entre Electrolyseurs Alcalins et PEM

Nous nous concentrons dans ce travail sur l'électrolyseur d'eau de type PEM. Comparativement aux électrolyseurs alcalins, ils présentent les avantages suivants [VARKARAKI] :

- Plus propres pour l'environnement (notamment en ce qui concerne l'électrolyte) ;
- Densités de courant plus élevées, leur permettant d'avoir des masses et volumes inférieurs à production de gaz équivalente ;
- Meilleurs rendements ;
- Très grandes puretés des gaz produits (supérieures à 99.99% pour l'hydrogène), un point très important pour certaines utilisations, notamment les PAC;
- Possibilité de produire des gaz comprimés.

Mais ils présentent aussi l'inconvénient principal de mettre en œuvre des matériaux plus coûteux (catalyseurs nobles, électrolytes polymères...). La durée de vie de la membrane est plus courte en raison de plusieurs types de dégradations : soit mécanique à hautes pressions et températures, soit thermique (se produisant à haute température de fonctionnement), soit chimique. Un autre inconvénient des électrolyseurs de type PEM est qu'ils ont besoin d'une eau ultra-pure, avec une conductivité approchant $1\mu S/cm$, car l'ensemble membrane/électrode est extrêmement sensible à toutes les impuretés de l'eau [VARKARAI], [AMANDA].

La plupart des développements sur les piles à combustible PEM (membrane, électrodes, plaques bipolaires et catalyseur...) peuvent être appliqués au développement d'électrolyseurs. Les technologies Alcaline (électrolyte liquide) et PEM sont actuellement les seules proposées sur le marché. Dans le tableau suivant (*Tableau I- 4*), sont répertoriées leurs principales différences et caractéristiques en termes de mise en œuvre à savoir : structure, échelle de production, prix, fiabilité et sécurité:

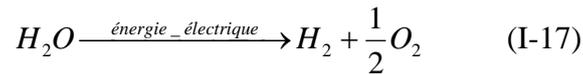
Critère	PEM	Alcaline
Structure	<ul style="list-style-type: none"> - Densité de courant élevée (1 à 2 A/cm²). - Structure compacte. - Autorise des pressions de fonctionnement élevées. - Production de masse facilitée due à la conception simple (réduction significative des coûts plus probable). - Conception plus simple, plus sûre. 	<ul style="list-style-type: none"> - Densité de courant faible (<0,4 A/cm²). - Structure peu compacte – difficile à réduire. - Utilisation de matériels et matériaux moins coûteux (mais production de masse plus compliquée à mettre en œuvre).
Système/prix	<ul style="list-style-type: none"> - Pression de l’oxygène faible → réduction des coûts d’installation - Echelle de production de 50 cm³ à 50 Nm³/h de H₂ - Systèmes ultra compacts disponibles - Utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles (platine) → coût élevé 	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité limitée de variation de la production - Des installations de purge d’azote et antidéflagrantes peuvent être exigées
Fiabilité	<ul style="list-style-type: none"> - Haute fiabilité dans le temps prouvée (utilisation spatiale/ sous-marins) - Fiabilité démontrée par des R&D nombreuses depuis 1980 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation commerciale à grande échelle éprouvée, robuste - Contamination potentielle des tuyauteries par le KOH
Pression H₂/O₂ – aspect sécurité	<ul style="list-style-type: none"> - Pression différentielle jusqu’à 3000 psi (200bar) démontrée - Purge de l’H₂ sûre par l’ouverture de vannes à l’extinction ou en cas de panne d’alim. - Mélange très limité entre l’H₂ et l’O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - faible pression différentielle tolérée <p>Extinction sûre difficile ; des systèmes de contrôle spécifiques et d’énergie de secours sont exigés pour éviter un possible et catastrophique mélange d’H₂ et d’O₂</p>

Tableau I- 4 : Comparaison des technologies Alcaline et PEM

I.3.4 Principe de fonctionnement et éléments technologiques d’un électrolyseur PEM

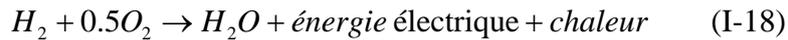
I.3.4.1 Fonctionnement de l’électrolyseur PEM

La cellule électrolytique de l’électrolyseur PEM est de même nature que pour la pile à combustible de même technologie. Elle est formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d’un électrolyte solide à membrane polymère échangeuse de protons. L’électrolyseur met en œuvre la décomposition l’eau à partir d’énergie électrique pour produire de l’hydrogène et de l’oxygène:



Cette réaction peut aussi être vue comme un moyen de stocker de l'énergie électrique en énergie chimique en stockant l'hydrogène et l'oxygène, ou même seulement l'hydrogène, celui-ci pouvant toujours être recombinaison à l'oxygène de l'air pour restituer de l'énergie.

Du point de vue de la réaction électrochimique, il s'agit donc de la réaction inverse de celle qui a lieu dans une pile, déjà décrite.



Compte tenu des relations déjà établies pour les piles à combustibles, liant potentiel électrique réversible à l'énergie libre de Gibbs ΔG , cette décomposition de l'eau ne peut s'opérer, en présence de catalyseurs, qu'au delà d'une tension théorique E_{th} appliquée aux bornes de l'électrolyseur :

$$V_{cellule} \geq E_{th} \quad \text{avec} \quad E_{th} = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (\text{I-19})$$

Ce « potentiel réversible » décroît quand la température augmente et augmente quand la pression augmente [RASTEN].

L'énergie libre de Gibbs est liée à l'enthalpie de réaction ΔH par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I-20})$$

Et comme indiqué par la relation (I-17), cette électrolyse a besoin de chaleur fournie par l'environnement, qui peut être la capacité thermique de l'électrolyseur lui-même.

L'énergie à fournir pour l'électrolyse comprend cette chaleur d'échange, elle correspond à l'enthalpie de la réaction ΔH qui est l'énergie requise pour casser et former les liaisons moléculaires, et amener les réactifs et les produits dans leur état de référence.

En l'absence d'apport extérieur de chaleur, donc en régime adiabatique, le véritable potentiel de dissociation correspondant à l'énergie de liaison de la molécule d'eau est appelé « potentiel isotherme » donné par $E_{iso} = \frac{\Delta H}{2F} = 1,48V$ en conditions standards.

Alors trois cas peuvent être considérés :

- Quand la tension de la cellule $V_{cellule}$ est égale à la tension d'équilibre thermique $\frac{\Delta H}{2F}$, il n'y a aucun échange de chaleur avec l'environnement :

$$V_{cellule} = \frac{\Delta H}{2F} \Rightarrow \Delta Q_{env} = 0. \quad (\text{I-21})$$

- Quand la tension de la cellule $V_{cellule}$ est inférieure à la tension d'équilibre thermique $\frac{\Delta H}{2F}$, la cellule prélève de la chaleur de l'environnement :

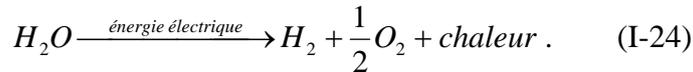
$$V_{cellule} < \frac{\Delta H}{2F} \Rightarrow \Delta Q_{env} < 0. \quad (\text{I-22})$$

- Quand la tension de la cellule $V_{cellule}$ est supérieure à la tension d'équilibre thermique $\frac{\Delta H}{2F}$, la cellule fournit de la chaleur à l'environnement :

$$V_{cellule} > \frac{\Delta H}{2F} \Rightarrow \Delta Q_{env} > 0. \quad (I-23)$$

En pratique, hors équilibre thermodynamique, la tension appliquée à l'électrolyseur sera plus grande que la tension théorique E_{iso} à cause des pertes additionnelles mises en jeu au sein de l'électrolyseur, pertes qu'il s'agit de compenser par l'alimentation électrique.

En d'autres termes, même si cette réaction d'oxydoréduction est théoriquement endothermique, en pratique, le fonctionnement de l'électrolyseur sera exothermique à cause des diverses pertes mises en jeu :



Et la réaction puise dans cette chaleur irréversible la chaleur d'échange qui ne vient donc pas de l'atmosphère

I.3.4.2 Rendement de l'électrolyseur du type PEM

Si on apporte effectivement à l'électrolyseur la chaleur nécessaire à la réaction, la tension minimale de fonctionnement correspond au potentiel réversible thermodynamique et on peut exprimer son rendement voltaïque par :

$$\eta_{\Delta G} = \frac{E_{th}}{V_{cellule}} \quad (I-25)$$

Dans ce cas, il apparaît comme l'inverse de celui de la pile à combustible [WILEY].

Mais, compte tenu de l'analyse précédente, si cette chaleur est fournie par l'alimentation électrique, par le biais des pertes, il apparaît pertinent de calculer son rendement voltaïque en se référant au potentiel isotherme par l'expression suivante :

$$\eta_{\text{électrolyseur}} = \frac{1,48}{V_{cellule}} \quad (I-26)$$

En pratique, la tension d'une cellule d'électrolyseur PEM est effectivement comprise entre 1.5 et 2.0 (V), selon la densité du courant appliquée.

Comme il n'y a pas de réactions parasites (rendement faradique unitaire) la relation entre le courant et la production de gaz est proportionnelle.

$$I = 2.F.J_{H_2} \quad (I-27)$$

Les pertes dans l'électrolyseur ont quasiment les mêmes origines que dans la pile à combustible :

- Pertes d'activation
- Pertes de diffusion
- Pertes d'ohm

On définit aussi classiquement la valeur du rendement Faraday η_F donnée par :

$$\eta_F = \frac{4.F.P.V_{O_2}}{R.T.I.t} \quad (I-28)$$

Avec :

- P : La pression (bar)
- V_{O_2} : Le volume d'oxygène mesuré (m^3) pendant le temps (t)
- R : Constante des gaz parfaits $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- T : La température de fonctionnement (K)
- F : Constante de Faraday $96485 C.mol^{-1}$
- I : Le courant traversant l'électrolyseur (A)
- t : Le temps de fonctionnement (sec)

Notons que pour un système électrolyseur complet, il faudrait considérer le rendement des auxiliaires et de la production de gaz.

La formule suivante donne le rendement d'un système électrolyseur [BARBIR] :

$$\eta_{\text{électrolyseur_système}} = \frac{1,48}{V_{\text{cellule}}} \cdot \frac{I - I_{\text{loss}}}{I} \cdot \frac{\eta_{Dc}}{1 + \zeta} \quad (I-29)$$

Avec

- V_{cellule} : La tension d'une cellule de l'électrolyseur (V)
- I : Le courant traversant la cellule (A)
- I_{loss} : Les pertes d'hydrogène (A/cm²), normalement ce paramètre est négligé à basse pression et haute densité du courant. Mais, il se peut devenir significatif à haute pression.
- η_{Dc} : Le rendement l'énergie de conversion soit AC/DC ou DC/DC
- ζ : Le rapport entre l'énergie consommée par l'électrolyseur et l'énergie parasite

I.3.4.3 Eléments technologiques

De même que pour la pile à combustible PEM, une cellule d'électrolyseur PEM est constituée de deux électrodes, anode positive et cathode négative, dont les noms sont donc inversés par rapport à la pile à combustible, séparées par l'électrolyte solide comme le montre la *Figure I-8*. Ce dernier est une membrane d'une épaisseur typique d'une centaine de micromètres, isolant électronique et conducteur ionique. Cette membrane ne supporte qu'une différence de pression limitée à 0,3 bars, ce qui constitue une contrainte de mise en œuvre.

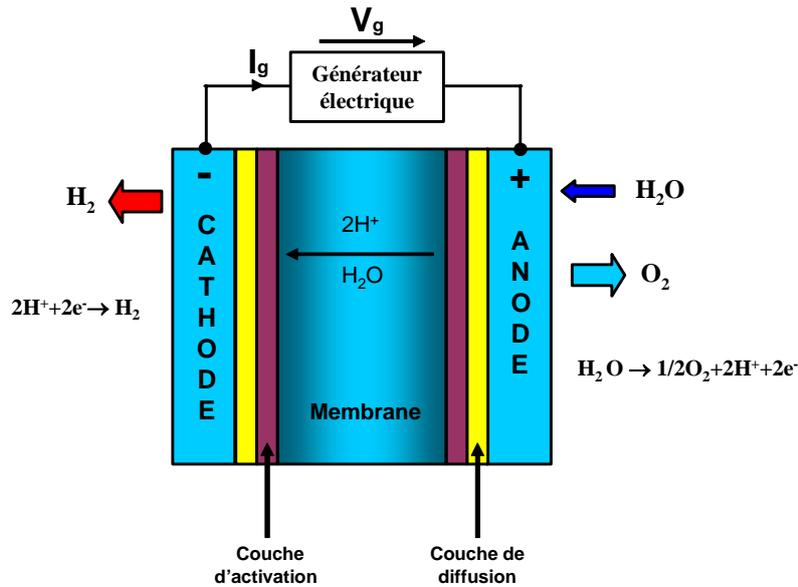
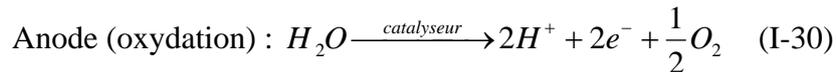
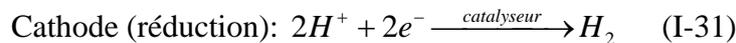


Figure I- 8 : Monocellule électrolyseur PEM

Lors du fonctionnement de l'électrolyseur PEM, l'eau est amenée et distribuée à l'anode. Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons, la réaction anodique est la suivante :



Les électrons circulent dans le circuit électrique extérieur tandis que les protons traversent l'électrolyte PEM. Ces derniers se recombinaient à la cathode par la réaction suivante :



Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydoréduction. Afin de favoriser la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène, les électrodes doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- Etre conçues pour favoriser une répartition homogène de l'eau sur la surface active et favoriser l'évacuation des gaz produits depuis les sites de réaction. Par principe, l'anode de l'électrolyseur est donc noyée.
- Etre imprégnées d'un élément catalyseur se retrouvant du côté de l'électrolyte.

Le platine est connu comme le catalyseur le plus actif pour la réaction de production d'hydrogène à la cathode. Les oxydes d'iridium ou de ruthénium sont des catalyseurs classiques et performants pour la réaction de production d'oxygène.

La partie de l'électrode imprégnée du catalyseur constitue la zone active (souvent appelée couche d'activation) et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle (souvent appelée couche de diffusion) [DESCHAMPS].

I.3.5. Description générale des phénomènes dans l'électrolyseur

I.3.5.1 La loi de Butler Volmer

La réaction électrochimique au sein d'une cellule d'électrolyseur se divise en deux réactions, une à la cathode (réduction) et l'autre à l'anode (oxydation). Ces réactions dépendent de l'état

de l'électrode et des matériaux composés. Comme dans la pile, la cinétique est liée aux transferts de charge donnés par ce mécanisme : $O(\text{oxydation}) + e^- \Leftrightarrow R(\text{réduction})$.

On peut exprimer cette cinétique globale par la loi de Butler Volmer qui lie la densité de courant et la surtension:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (\text{I-32})$$

i : Densité de courant (A/cm^2)

i_0 : Densité de courant d'échange (A/cm^2)

η : La surtension qui est défini par $\eta = V_{cellule} - E_{th}$, où, E_{th} est la tension d'équilibre (aux conditions standards $E_{th} = 1.48(V)$).

α : Coefficient de transfert

R : Constant des gaz parfaits $8.314 (J.K^{-1}mol)$

T : La température de fonctionnement (K)

F : Constant de Faraday $96485 (C.mol^{-1})$

n : Nombre des électrons.

En dérivant la loi de Butler Volmer pour chaque électrode, cotés anodique et cathodique, nous obtenons les surtensions anodique et cathodique :

$$\eta_a = b_a \text{Log}\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad \eta_c = b_c \text{Log}\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{I-33})$$

Les deux constantes b_c et b_a représentent les pentes de Tafel du coté cathode et du coté anode.

$$b_c = -2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF}, \quad b_a = 2,303 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{I-34})$$

La valeur du coefficient de transfert α varie entre 0 et 1.

I.3.5.2 Capacités de double couche

La double couche électrique s'établit à l'interface électrode électrolyte et se comporte en première approximation comme un condensateur. Ce phénomène est optimisé et surtout exploité dans le cas des supercondensateurs. Cette capacité de double couche C_{dc} dépend du potentiel de la surface d'électrode équilibré par orientation des dipôles des molécules d'eau d'ions près de l'interface. La capacité d'une électrode est donnée en dérivant la formule suivante :

$$i = C \frac{dV}{dt} = C.v \Rightarrow C = \frac{i}{v} \quad (\text{I-35})$$

Pour des processus réversibles contrôlés par la cinétique d'électrode, la pente du courant varie selon le potentiel v , cela donne une ligne droite dont la pente qui donne la valeur de la capacité [CONWAY]. Les électrodes poreuses peuvent augmenter l'irrégularité de charge/décharge au niveau des pores, due aux effets ohmiques qui rendent plus difficile la pénétration dans les pores et peuvent résulter en un niveau local de potentiel plus faible [RASTEN].

La charge d'une électrode est trouvée en intégrant la formule : $\Delta q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{I}{v} dV$.

I.4 Un état de l'art des systèmes réversibles hydrogène – électricité combinés ou unitaires

Nous avons introduit comment la situation actuelle du secteur de l'énergie au regard d'un développement durable amène les scientifiques à identifier d'autres moyens de production énergétiques répondant aux contraintes environnementales. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est considéré comme très prometteur.

Nous avons introduit les systèmes réversibles couplant localement une pile à combustible et un électrolyseur d'eau pour former une « pile à combustible régénérative », RFC en anglais [Regenerative Fuel Cell].

Ce système réversible hydrogène – électricité est donc capable de fonctionner selon deux modes. Le premier privilégie le mode pile pour produire l'électricité et la chaleur en recombinant l'hydrogène et l'oxygène, le second en mode électrolyseur pour produire du dihydrogène et du dioxygène en décomposant la molécule d'eau. Les avantages d'utilisation d'un système de conversion réversible sont liés au fait que son utilisation s'apparente à celle d'une batterie tandis que l'énergie stockée est indépendante de son volume et de sa taille, mais ne dépend que de la taille des réservoirs.

Mais nous avons vu également que l'on peut aussi utiliser un composant unique pour réaliser les deux modes de fonctionnement électrolyseur et pile. Ce système réversible appelé URFC en anglais [Unitized Regenerative Fuel Cell] est a priori plus intéressant que deux unités séparées (pile à combustible et électrolyseur) du fait de la réduction des coûts d'achat, du nombre réduit des équipements périphériques nécessaires à son fonctionnement, de la taille du système et de la masse de l'ensemble. Il reste dimensionné pour la puissance, tandis que l'énergie stockée est indépendante de son volume et de sa taille, mais ne dépend que de la taille des réservoirs. Par la suite nous le dénommons simplement « pile à combustible réversible unitaire » ou URFC.

I.4.1 Principe de fonctionnement et éléments technologiques d'une pile à combustible réversible unitaire URFC

La *Figure I- 9* montre un schéma du système pile à combustible réversible unitaire URFC.

Dans ce système, le réservoir d'eau est nécessaire, soit pour alimenter le système en mode électrolyseur, soit pour stocker l'eau produite pendant le mode pile. Il en est de même pour les réservoirs de gaz selon l'utilisation du système. Cette *Figure I- 9* illustre l'échange de chaleur et d'énergie électrique entre le système réversible et son environnement. La principale caractéristique du système réversible vis –à – vis des batteries rechargeables est la flexibilité de cet appareil relativement aux réactifs et aux produits de la réaction par rapport à la cellule électrochimique de la pile à combustible [VIELSTICH].

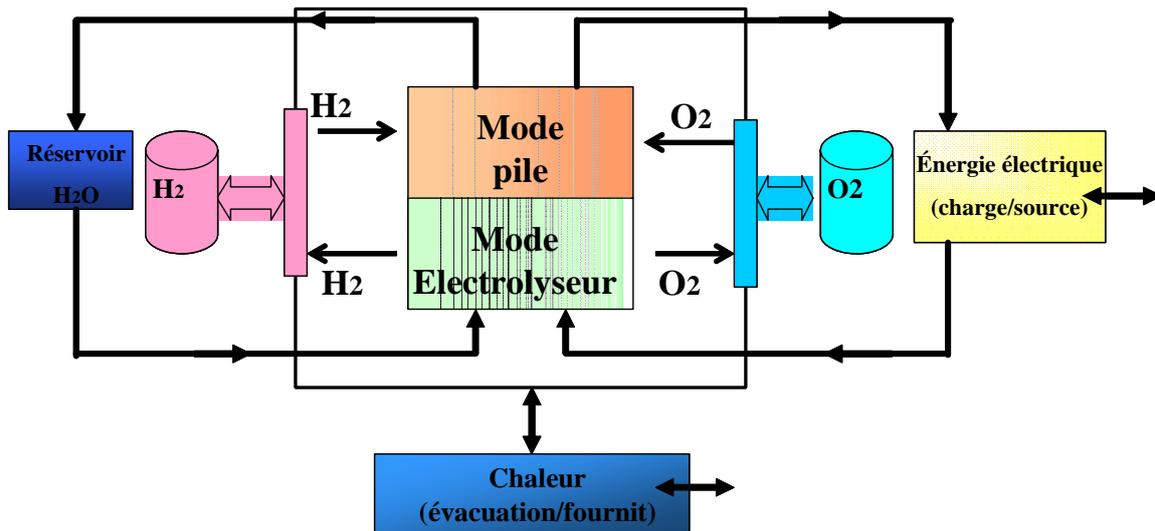


Figure I- 9 : Schéma d'une pile à combustible réversible

Les inconvénients du système pile à combustible réversible unitaire URFC sont encore nombreux aujourd'hui :

- Très peu de disponibilité commerciale, en cours de développement [OVSHINSKY].
- Le système réversible est complexe, sa modélisation est mal connue.
- Nécessité de conditionner l'hydrogène produit
- Capacité de stockage limitée par les technologies actuelles.
- Sécurité et fiabilité du système lui-même.
- Le rendement global (30-50%) de ce système est moins performant que celui d'une PAC ou bien d'un électrolyseur seul.

Il reste donc actuellement préférable d'optimiser séparément une pile et un électrolyseur pour les combiner dans un système RFC.

Néanmoins, de tels systèmes sont en cours de développement pour plusieurs applications spatiales et militaires. Ioroi et al [RASTEN] ont préparé des électrodes bi-fonction pour une pile à combustible réversible d'une membrane Nafion[®] 115. La compagnie American Proton Energy System a commencé à développer la technologie du système réversible depuis 1998 a modifié la surface active de l'électrolyseur pour avoir un système réversible [MITLITSKY1]. En 1994 Hamilton Standard Division of United Technologies a étudié le système réversible URFC pour des véhicules, il évalue que ce système est meilleur que la batterie, mais les véhicules de ce type sont toujours très chers par rapport de véhicules classiques ou même à pile à combustible [MITLITSKY2]. La NASA fait un effort pour développer un système réversible en baissant le poids et le volume du système dans ses applications spatiales et télécommunication satellite [DAVID]. La firme Ballard Nexa utilise une pile à combustible de puissance 1,2 kW comme une pile réversible, la consommation de l'hydrogène pour cette pile au point de fonctionnement (26VDC et 46 A) est de 1100Lh⁻¹ [BERGEN].

I.4.1.1 Eléments technologiques d'une URFC

La cellule PEM réversible est composée comme tout autre composant électrochimique de deux électrodes (positive et négative) séparées par un électrolyte solide comme le montre la

Figure I- 10. Ce dernier est une membrane d'une épaisseur typique d'une centaine de micromètres, comme dans les autres composants PEM.

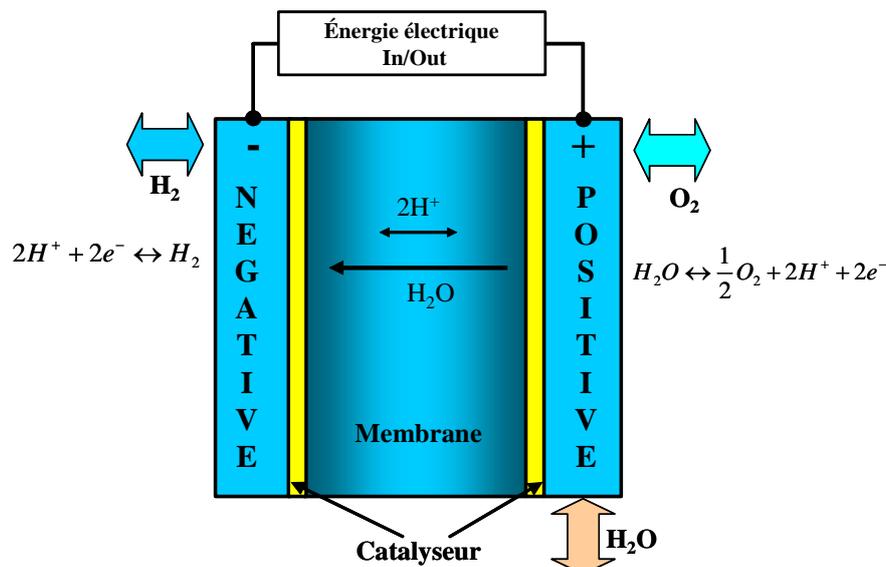


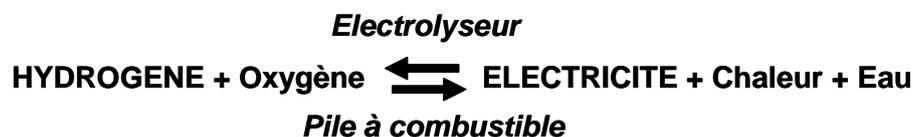
Figure I- 10 : Structure d'une cellule PEM réversible URFC

Les électrodes en carbone ou graphite sont les sièges des réactions électrochimiques. La plupart des travaux [SONG] portent sur l'électrode positive (coté oxygène) pour la rendre capable de fonctionner dans les deux modes (pile/électrolyseur).

Le platine est connu comme le catalyseur le plus actif à l'électrode négative (coté hydrogène). Les oxydes d'iridium ou de ruthénium sont des catalyseurs classiques et performants pour la réaction électrochimique de production ou de consommation d'oxygène à l'électrode positive [ANDO]. Mais quelque fois du PTFE est ajouté au catalyseur pour faciliter et manager l'évacuation d'eau produite pendant le fonctionnement en mode pile. En revanche, le PTFE a un effet négatif pendant le fonctionnement en mode électrolyseur [IOROI].

I.4.1.2 Fonctionnement des URFC

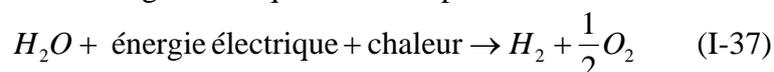
On retrouve les fonctionnements pile et électrolyseur déjà vus réalisables par un système unique suivant la réaction réversible.



- **En mode pile**, le système réversible produit de l'électricité, de la chaleur et de l'eau :



- **En mode électrolyseur**, le système réversible convertit l'énergie électrique fournie par une source renouvelable en énergie chimique en décomposant la molécule d'eau :



La chaleur dans ce mode fonctionnement vient soit de la source d'énergie électrique, soit de l'environnement. Les gaz produits sont stockés dans des réservoirs.

La puissance sortie est déterminée par la demande de fonctionnement en mode pile, et la capacité de stockage énergétique est limitée par la production des gaz en mode électrolyseur.

Entre le mode pile et le mode électrolyseur, le courant s'inverse, donc le sens de parcours des protons à travers la membrane et des électrons dans le circuit électrique extérieur. En revanche la tension ne change pas de signe.

Dans ce système réversible, nous cessons donc de nommer les électrodes « cathode » ou « anode » en raison de la réversibilité des noms des électrodes du mode pile au mode électrolyseur. Désormais, nous appellerons « électrode négative » ou simplement « Négative » l'électrode qui consomme ou produit de l'hydrogène, et « électrode positive » ou « Positive » celle qui consomme ou produit de l'oxygène.

I.4.1.3 Tension d'une cellule réversible URFC

Compte tenu de l'hypothèse d'un rendement faradique proche de l'unité, les pertes impactent directement la valeur de la tension qui ne change pas de signe.

Pour le mode électrolyseur, la tension d'une cellule, supérieure à la tension réversible, s'écrit par la formule suivante :

$$V_{\text{mode_electrolyseur}} = E^{rev} + \eta_{\text{activation_EL}} + \eta_{\text{diffusion_EL}} + R_{\text{elec_EL}} I \quad (\text{I-38})$$

Pour le mode pile, la tension d'une cellule, inférieure à la tension réversible s'exprime par la formule suivante :

$$V_{\text{mode_pile}} = E^{rev} - \eta_{\text{activation_pile}} - \eta_{\text{diffusion_pile}} - R_{\text{elec_pile}} I \quad (\text{I-39})$$

Avec

- E^{rev} : La tension réversible qui est théoriquement 1,23 (V)
- $\eta_{\text{activation}}$: Surtension d'activation (V)
- $\eta_{\text{diffusion}}$: Surtension de diffusion (V)
- R_{elec} : La résistance d'électrolyte (Ω)
- I : Courant traversant la cellule (A)

Dans les deux équations, le terme de chute ohmique inclut les pertes par effet Joule dans l'électrolyte. Ce terme s'ajoute en mode électrolyseur ou se soustrait en mode pile.

I.4.2 Applications des systèmes réversibles hydrogène – électricité RFC et URFC

Les systèmes réversibles RFC et URFC remplissent une fonction comparable aux batteries. Mais tandis que les batteries sont caractérisées par une énergie et une puissance fonctions de leur masse à technologie donnée, dans les systèmes réversibles hydrogène – électricité ces deux aspects, énergie et puissance sont découplés : la taille du ou des composants détermine la puissance tandis que celle des réservoirs détermine l'énergie.

D'autres systèmes de stockage, les batteries à recirculation ont la même qualité.

Ces systèmes peuvent être utilisés pour des applications où de grandes quantités d'électricité doivent être stockées, tels que [BARBIR]:

- Stockage d'énergie pour des réseaux électriques
- Intégration dans les systèmes d'énergies renouvelables (solaire, éolien...)
- Utilisation comme alimentation de secours UPS (Unit Power System)
- Utilisation pour des applications sous-marine ou automobile
- Utilisation pour des applications spatiales
- Haute altitude, prolongation d'endurance pour des avions solaires rechargeables.

I.4.2.1 Systèmes UPS (alimentation de secours)

Cette technologie est préférable à un système de batteries pour des applications nécessitant une puissance élevée durant une longue période. De plus, le système réversible utilisé comme une alimentation de secours demeure flexible, en raison : de l'indifférence temporelle entre le temps de charge et de décharge, la capacité de stockage et la puissance de sortie. Le temps de charge varie selon la puissance de l'électrolyseur, la capacité de stockage dépend des gaz stockés et la puissance sortie dépend de la taille de la pile.

Le système réversible est plus performant qu'un groupe électrogène diesel ou fioul en raison de sa réversibilité qui lui procure une capacité de production ou de stockage en fonction du besoin.

Le système UPS est composé d'un régulateur de tension propre à l'électrolyseur, d'un convertisseur DC/DC ou DC/AC qui ajuste la tension de sortie en fonction de la charge. Qui plus est, des régulateurs de tension type « Boost » ou « Buck » sont associés à ces systèmes.

Les systèmes de secours ne fonctionnant pas plus de 200 heures par an, cela confère au système UPS une longévité de plus de 10 ans.

I.3.2.2 Energies renouvelables

Les énergies solaires ou bien éoliennes sont assimilables à des sources d'énergie renouvelable. Le système réversible peut s'associer aux énergies renouvelables pour stocker l'énergie et ainsi la restituer au gré du besoin en l'absence d'autres sources énergétiques.

La *Figure I- 11* présente le fonctionnement du système réversible couplé avec une source solaire (générateur photovoltaïque) ou éolienne.

La puissance de l'électrolyseur et de la pile dépendent des capacités entre la source et la charge et du rendement de chacun tout comme le rendement du stockage énergétique de l'hydrogène.

Le volume d'hydrogène stocké dépend de la quantité d'hydrogène consommée ou produite, de plus l'hydrogène stocké peut être utilisé pour d'autres applications (station, automobile...).

Le système réversible RFC est une technologie qui permet d'exploiter efficacement les sources d'énergie renouvelables pour diverses applications.

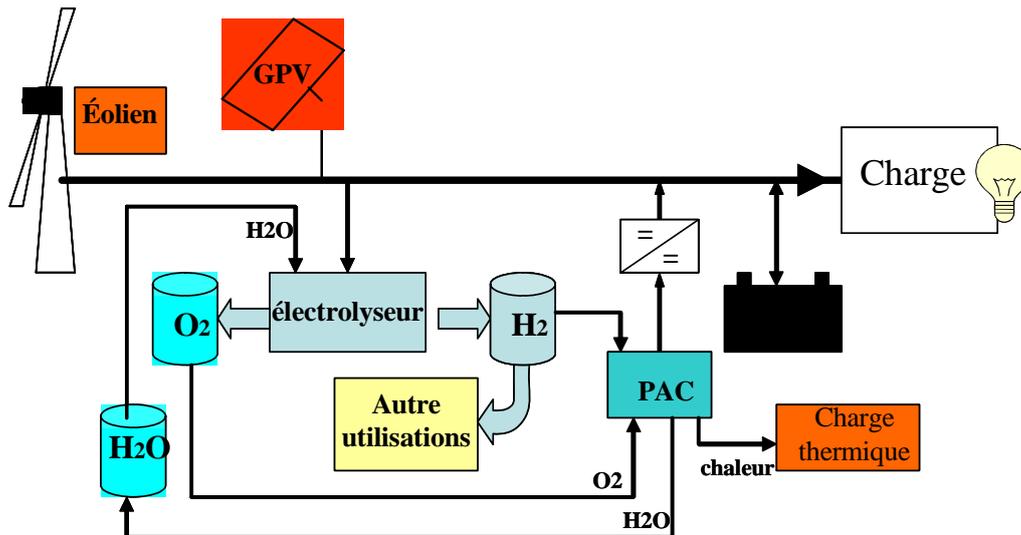


Figure I- 11 : Système d'énergie renouvelable

I.3.2.3 Avion haute altitude

En août 2001 la NASA a développé un prototype d'avion solaire ayant parcouru une distance de 29.52Km [NASA]. L'intérêt de ce prototype étant de pouvoir remplacer des satellites à basse altitude afin de diminuer les coûts financement. Le système réversible URFC demeure un bon candidat pour fonctionner à haute altitude et délivrer l'énergie nécessaire au fonctionnement des avions solaires ou bien des satellites. Durant la journée, le système réversible (en mode électrolyseur) stocke l'énergie électrique fournie par un générateur photovoltaïque (production d'hydrogène et d'oxygène) et durant la nuit, l'énergie stockée est restituée en l'absence d'énergie solaire (le système fonctionne en mode pile).

I.3.2.4 Application spatiale – eau en apesanteur

La NASA s'intéresse de près aux systèmes réversibles pour des applications spatiales où le problème de gravité se pose. L'eau utilisable dans les applications spatiales est généralement appelé 'l'eau fusée'. Cette dernière stockée à basse pression est décomposée en hydrogène et oxygène par le biais d'un électrolyseur. Les gaz résultants de cette technique sont stockés à faibles pressions, soit pour refroidir le système de propulseurs, soit pour augmenter la puissance ou bien recombinaison pour produire l'énergie électrique.

Ces nouvelles technologies sont particulièrement importantes pour le développement futur et la qualification des nouvelles générations d'avions, de navette spatiale et microsattelites...

I.5 Conclusion du chapitre I

L'état de l'art des composants électrochimiques a permis d'illustrer 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'Energies.

L'électrolyseur à membrane polymère est considéré par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustibles de technologie PEM, et de la réduction des coûts associée. Cette technologie reste une

technologie peu employée au retard de la production mondiale d'hydrogène. L'électrolyse d'eau offre des perspectives d'avenir prometteuses : en effet, l'appauvrissement des réserves en énergies fossiles place l'hydrogène comme un des vecteurs énergétiques majeur du futur. Dans cette optique et au vu de l'intérêt général nécessairement grandissant pour l'écologie, l'électrolyse de l'eau est une solution à très fort potentiel.

Dans la vie pratique et industrielle, la pile PEM a été démontrée dans plusieurs applications : dans le portable mobile, station de puissance, et des applications des véhicules. D'une part, la pile à combustible a beaucoup de propriétés uniques, comme l'efficacité énergétique élevée, aucunes émissions, aucun bruit, la modularité, et potentiellement à prix réduit, qui peut les rendre attrayants dans beaucoup d'applications même avec limité offre d'hydrogène. La pile à combustible peut très bien devenir un conducteur pour le développement de technologies d'énergie d'hydrogène.

De plus, nous avons présenté le principe général des composants électrochimiques (pile à combustible, électrolyseur et pile à combustible réversible).

La description analytique a permis de mettre en exergue les propriétés à considérer dans la conception des systèmes. D'autre part, les phénomènes chimiques et électriques sont présentés dans l'électrolyseur. En plus, ces phénomènes électrochimiques au cœur de la pile à combustible sont convenablement représentés dans deux thèses soutenues au sein de laboratoire [FONTES], [SAISSET]. C'est ce caractère générique que nous nous proposons de mettre à profit dans une démarche de modélisation macroscopique énergétique et systémique via la formalise énergétique de Bond Graph au chapitre suivant.

Cette modélisation pour les trois composants électrochimiques : pile à combustible PEM, électrolyseur PEM et pile à combustible PEM réversible permet de mieux comprendre les phénomènes électrochimiques responsables du stockage et du déstockage de l'électricité ainsi que la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et inversement. Chaque composant présente des domaines multidisciplinaires (électrochimique, thermodynamique, électrique, chimique et hydraulique).

I.6 Références du chapitre I

- [AMANDA] Amanda Colliera, HaijiangWanga, Xiao ZiYuana, Jiujun Zhanga, David P.Wilkinsona, « Degradation of polymer electrolyte membranes ». International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1838 – 1854.
- [ANATOLY] Anatoly Demina, Elena Gorbova, Panagiotis Tsiakaras, « High temperature electrolyzer based on solid oxide co-ionic electrolyte: A theoretical model ». Journal of Power Sources 171 (2007) 205–211.
- [ANDO] Yuji Ando, Tadyoshi Tanaka, Takuya Doi, Takumi Takashima. « A study on a thermally regenerative fuel cell utilizing low temperature thermal energy ». Energy Conversion and Management 42(2001)1807-1816.
- [ASTIER1] canal N7, elctricitystorage.com
- [ASTIER2] S. ASTIER, S. RABIH Samer, C. TURPIN, G. Fontes, V. PHILIPPOTEAU, « Modélisation Multiphysique en Bond Graph d’Une Pile à Combustible PEM. Application à l’Etude d’Associations de Piles ». Conférence EF 2007.ENSEEIH, Toulouse, 6-7 Septembre 2007.
- [BARBIR] Frano BARBIR. « PEM Fuel Cells, theory and practice ». PP379 ISBN 10: 0-12-078142-5.
- [BERGEN] Alvin Bergen, Thomas Schmeister, Lawrence Pitt, et al. « Development of a dynamic regenerative fuel cell system ». Journal of Power Sources 164 (2007) 624–630.
- [Boeing] http://fr.wikinews.org/wiki/Boeing_annonce_le_premier_vol_d'un_avion_propuls%C3%A9_%C3%A0_hydrog%C3%A8ne
- [CEA] http://www.cea.fr/jeunes/themes/les_nouvelles_energies/l_hydrogene/les_modes_de_production_de_l_hydrogene.
- [CONWAY] B. E. Conway. « Electrochemical Supercapacitors ». Kluwer Academic, New York, USA, 1999.
- [DAVENPORT] Davenport RJ, Schubert FH. « Space water electrolysis: space station through advanced missions ». Journal of Power Sources 36 (1991) 235–50.
- [DAVID] David J. Bents. « Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell development at Nasa glenn research center ». Fuel cell bulletin, January 2006.
- [DESCHAMPS] A. Deschamps, C. Etievant, V. Fateev, S. Grigoriev, A. Kalinnikov, P. Milletc, V.Porembsky, C. Puyenchet. « Development of advanced PEM water « electrolyzers ». WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France.
- [DUFOIX] DUFOIX Mathieu - MASTRANGELO Jean-François - VALMAGE

-
- François « Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques? ». 08 Mars 2004.
- [FONTES] G. FONTES, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques » thèse INPT 2005.
- [IOROI] Tsutomu Ioroi, Takanori Oku, Kazuaki Yasuda, et al. « Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells ». Journal of Power Sources 124 (2003) 385–389.
- [IRED] <http://ired.iset.uni-kassel.de/investire/pdfs/electrolyser.pdf> (consulté en 2007).
- [JAMES] James D. Maclay, Jacob Brouwer, G. Scott Samuelsen « Dynamic analyses of regenerative fuel cell power for potential use in renewable residential applications ». International Journal of Hydrogen Energy.
- [KETELAAR] J. A. A. Ketelaar. « Fuel cells systems. Plenum Press ». New York, 1993.
- [MILLET] P. Millet et al « Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer ». Int. J. Hydrogen Energy. Vol 21. N° 2 PP87, 93. 1996.
- [MITILTSKY1] Fred Mitlitsky, Blake Myers, Andrew H. Weisberg, Trent M. Molter and William F. Smith, « Reversible (unitised) PEM fuel cell devices », Fuel Cells Bulletin, Volume 2, Issue 11, August 1999, Pages 6-11.
- [MITILTSKY2] F. Mitlitsky, N. J. Colella, and B. Myers, « Unitized Regenerative Fuel Cells for Solar Rechargeable Aircraft and Zero Emission Vehicles ». LLNL, Livermore, California, UCRL-JC-117130 (September 1994). Presented at the 1994 Fuel Cell Seminar, Orlando, Florida, November 28-December 1994.
- [MULTON] Multon B, « Production d'énergie électrique par sources renouvelables ». Techniques de l'Ingénieur, traité D4005, 1999.
- [NASA] NASA Dryden Research Center Press Release: 01-58, « NASA Solar Aircraft Sets Altitude Record; Communication and Environmental Breakthroughs » Expected, August 14, 2001: <http://www.dfrc.nasa.gov/PAO/PressReleases/2001/01-58.html>.
- [OVSHINSKY] S. R. Ovshinsky, S. Venkatesan, D. A. Corrigan. « The Ovonic® Regenerative Fuel Cell, A Fundamentally New Approach ». Hydrogen and Fuel Cells 2004 Conference and Trade Show Toronto, Canada, September 2004.
- [PAPP] Roger PAPP. « Cellules d'électrolyse ». Techniques d'ingénieur, J 4800.
- [RASTEN] E. RASTEN, « Electro catalysis in water electrolysis with solid polymer »

PHD. Norwegian October 2001.

- [SAISSET] R. SAISSET, « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-ions, véhicule solaire », Thèse de l'INP Toulouse, Avril 2004.
- [SAMMES] N. SAMMES, « Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization ». Springer PP: 28, 30, 33.
- [SONG] Shidong Song , Huamin Zhang, Xiaoping Ma, Zhi-Gang Shao, Yining Zhang, Baolian Yi, « Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell », Electrochemistry Communications 8 (2006) 399–405.
- [STUCKIN] S. Stuckin, G. G. Scherer, S. Schlagowski, and E. Fisher. « PEM water electrolyzers; evidence for membrane failure in 100kW Demonstration plants ». J. Appl. Electrochem, 28:1041, 1998.
- [VARKARAKI] E.Varkaraki, N. Lymberopoulos, A. Zachariou, « Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications » Journal of power Sources 118(2003)14-22.
- [VIELSTICH] W. VIELSTICH, A.LAMM, H. GASTEIGER, « Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications », Volume 4 part 2, Ch55. pp: 748-756. WILLEY 2003. ISBN: 0-471-49926-9.
- [WILY] John Wiley&Ltd « Fuel Cell systems Explained ». 2nd Edition. PP: 273. 2003. ISBN: 0-470-84857-X.

Chapitre II
Modélisation Energétique Unifiée d'une
Pile à Combustible PEM, d'un
Electrolyseur PEM et d'une Pile à
Combustible PEM Réversible



Chapitre II

Modélisation Energétique Unifiée d'une Pile à Combustible PEM, d'un Electrolyseur PEM et d'une Pile à Combustible PEM Réversible

II.1 Introduction	61
II.2 Les approches de modélisation dans cette thèse	61
II.2.1 Bref état de l'art des modélisations	61
II.2.2 Une approche énergétique portée par les Bond Graphs	63
II.2.3 Approche par circuits électriques	64
II.3 Hypothèses principales	65
II.3.1 Hypothèses de modélisation	65
II.3.2 Cellule Moyenne Equivalente (CME)	66
II.3.3 De la dissociation ou non des électrodes	66
II.4 Modèle(s) d'une pile à combustible réversible	66
II.4.1 Modélisation de la transformation réversible énergie chimique ↔ énergie électrique	70
II.4.2 Lois réversibles pour les phénomènes d'activation et de diffusion.....	72
II.4.3 Dynamique des phénomènes d'activation	74
II.4.4 Dynamique des phénomènes de diffusion	74
II.4.5 Phénomènes ohmiques	74
II.4.6 Phénomènes thermiques	75
II.4.7 Discussion autour de la symétrie des lois donnant les pertes irréversibles et des dynamiques associées au regard des modes de fonctionnement	76
II.4.8 Discussions autour de la modularité de ces modèles.....	79
II.5. Modélisation du comportement électrique en quasi-statique	80
II.6. Modèle autour d'un point de fonctionnement (petits signaux)	82
II.7 Vers l'introduction d'un modèle des phénomènes fluidiques	85
II.7.1. Définition et expression des pertes de charge	85
II.7.2. Plaques bipolaires et canaux d'une pile à combustible PEM	86
II.7.3. Proposition d'un modèle fluidique en Bond Graphs	88
II.7.4 Exemple de paramétrisation du modèle fluidique	90
II.7.4.1. Paramétrisation du modèle des canaux d'alimentation en gaz	90
II.7.4.2. Paramétrisation du modèle des trous d'amenée et d'évacuation du gaz	91
II.7.4.3. Paramétrisation du modèle des tuyaux extérieurs d'amenée du gaz	91
II.7.5 Simulation du modèle fluidique en Bond Graph	91
II.7.5.1 Influence du courant de source sur les pertes de charges	92
II.7.5.2 Influence de la température sur les pertes de charges.....	92
II.7.5.3 Influence de la pression sur les pertes de charges	93
II.7.5.4 Influence de la longueur du tuyau extérieur sur les pertes de charges	94
II.7.5.5 Influence du diamètre du tuyau extérieur sur les pertes de charges	94
II.8 Conclusion	95
II.9 REFERENCES	97



II.1 Introduction

Les travaux de modélisation des piles à combustible ont commencé en 1999 au LEEI (devenu LAPLACE en 2007) en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC). Ils ont porté d'abord sur la pile à oxydes solides (SOFC), pour très rapidement s'orienter vers la pile à membranes échangeuses de protons (PEMFC). Ces premiers travaux visaient à développer des modèles de type circuit.

Parallèlement, une approche énergétique pour la modélisation des systèmes électriques, s'appuyant sur les Bond Graphs, était poussée et expérimentée au sein de l'équipe « SYSTEME » dirigée par Xavier ROBOAM. Très rapidement, cette approche a été appliquée pour la modélisation de la pile à combustible (SO et PEM) dans la thèse de Rémi SAISSET [SAISSET]. Cette approche énergétique s'est en fait avérée être une méthodologie très efficace pour pénétrer le monde de l'électrochimie. Cette approche pose en effet explicitement les questions suivantes : quelles sont les transformations énergétiques qui ont lieu au sein du composant ? Quels sont les potentiels et les flux énergétiques ? Qui impose quel potentiel ou quel flux ? Quels sont les phénomènes générant des pertes au sein du composant ? Quels sont les phénomènes conduisant à des stockages d'énergie internes au composant ?

Dans la présente thèse (2005-2009) et celle d'Olivier RALLIERES (2006-2010), les travaux de modélisation ont été étendus aux électrolyseurs et aux piles à combustible/ électrolyseurs réversibles, motivés entre autres par les résultats de la thèse de Guillaume FONTES [FONTES]. Il avait en effet été montré que la pile à combustible pouvait sous certaines conditions accepter des courants inverses grâce aux phénomènes de double couche électrochimique. Bien conscients de la communauté des propriétés des composants électrochimiques, toutes les méthodologies précédemment développées ont été logiquement appliquées.

En recoupant l'ensemble des travaux précédemment cités, Christophe TURPIN a proposé, dans son HDR [TURPIN], un modèle unifié d'une pile à combustible PEM, d'un électrolyseur PEM et d'une pile à combustible/électrolyseur PEM réversible. D'un point de vue général, nous parlerons de « pile à combustible réversible ». *Ce chapitre reprend très largement cette formalisation (ainsi que les réflexions associées) réalisée par Christophe TURPIN.*

A la fin de ce chapitre, des éléments seront proposés pour permettre la prise en compte dans le futur des phénomènes hydrauliques dans un système pile à combustible. Rappelons que ces phénomènes ont été négligés jusqu'à cette thèse dans tous les travaux de modélisation menés au LAPLACE. Ces travaux auront été menés plutôt dans le cadre d'un fonctionnement pile à combustible.

II.2 Les approches de modélisation dans cette thèse

II.2.1 Bref état de l'art des modélisations

La modélisation des piles à combustible prend une part très importante dans leur développement. Modéliser c'est en effet d'abord comprendre. Il existe ainsi un grand nombre de modèles de piles à combustible (dans une moindre mesure de modèles d'électrolyseurs, et sans aucune commune mesure de modèles de piles à combustible réversibles), qui ont généralement chacun leurs propres spécificités et utilités suivant les phénomènes étudiés et la communauté les développant.

Il apparaît préalablement essentiel de définir les objectifs pour la future utilisation du modèle : compréhension plus ou moins fine du fonctionnement du composant, prédiction plus ou moins fine du comportement, dimensionnement des performances électriques et thermiques, conception et optimisation du design interne du composant, établissement de lois de commande de bas ou de haut niveau, état de santé, surveillance et diagnostic...[CNRS], [FRIEDE], [WAHDAME].

Ces objectifs étant définis, il faut alors choisir une approche de conception du modèle :

- approche dite « théorique » ou « mécaniste » : il s'agit de modèles basés sur des équations aux dérivées partielles avec un maillage plus ou moins fin mono, bi ou tri-dimensionnel du composant résolues souvent en quasi-statique très rarement en dynamique. Leurs développements sont très majoritairement menés par des spécialistes (mécanique des fluides, électrochimie...). Une fois développés, ils sont très puissants pour optimiser la conception d'un composant électrochimique. La difficulté principale est qu'ils font appel à de très nombreux paramètres qu'il est souvent très difficile de connaître ou de mesurer. Ils nécessitent en outre une forte puissance de calcul. Nous citerons les exemples suivants : modèles microscopiques, modèles de l'agglomérat, modèles macro-homogènes...

- approche « semi-empirique » : cette approche est basée sur des données expérimentales spécifiques à chaque application et à chaque mode opératoire. Elle ne permet pas évidemment de fournir autant de détails que les approches théoriques, mais sa mise en œuvre est souvent plus simple. Cette approche présente l'inconvénient majeur d'être, en général, spécifique au composant pour laquelle a été développé le modèle. Nous citerons à titre d'exemples deux des modèles les plus connus à savoir celui dit « modèle de Butler-Volmer » et celui dit « modèle d'Amphlett and Mann ».

- approche « empirique » : l'objectif est de décrire le comportement du composant sans avoir recours aux paramètres intimes (souvent peu évidents à connaître) du composant électrochimique. Le principal inconvénient est la perte de la liaison avec les phénomènes physiques mis en jeu. L'avantage est leur disponibilité assez rapidement. Voici quelques exemples : cartographies, lois comportementales, modèles type boîte noire dont par exemple les réseaux de neurones...

- modélisation « circuits électriques » : les différents éléments du modèle reflètent d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux mais en les décrivant via une analogie avec les circuits électriques. Ils permettent de décrire le comportement électrique voire énergétique dans une certaine mesure. Ils peuvent de plus, dans certains cas, décrire le comportement fréquentiel du composant électrochimique. Il existe des modèles dynamiques petits signaux (modèle d'impédance), beaucoup plus rarement forts signaux. Ces modèles permettent de conserver un certain lien avec les phénomènes physiques et sont paramétrables plus ou moins facilement. Ils sont relativement facilement implantables dans les simulateurs de type circuit utilisés en Génie Electrique. Le principal inconvénient est que cette approche se prête, en tant que telle, plus ou moins difficilement à la modélisation multi disciplinaire.

- modélisation « énergétique » : cette approche généralise en fait l'approche précédente à tous les domaines de la physique en procédant par analogies énergétiques : dans tous les domaines de la physique, il y a des transformations énergétiques, des échanges énergétiques, des pertes sous forme de chaleur, des stockages énergétiques... Ces concepts génériques découlent des

principes fondamentaux de conservation de la puissance et de continuité de l'énergie. Cette approche est intrinsèquement multidisciplinaire. Plusieurs langages pour ce type d'approche existent, mais les Bond Graphs sont de très loin les plus utilisés dans le monde. Ils permettent de décrire de manière unifiée et graphiquement tous les échanges énergétiques. Les modèles développés sont implicitement dynamiques à partir du moment où les phénomènes de stockage énergétiques sont considérés. Ils permettent de conserver un lien fort avec les phénomènes physiques. La difficulté principale est de pouvoir décrire explicitement tous les échanges et couplages énergétiques.

A notre sens, il n'y a pas une approche meilleure que les autres. Elles sont complémentaires. C'est pour cela d'ailleurs que certains sont amenés à mixer les approches. Encore une fois, tout dépend de l'objectif visé !

Dans la présente thèse, notre premier objectif était de comprendre le fonctionnement de l'électrolyseur PEM et de la pile à combustible réversible PEM. Notre second objectif était de coupler ces composants à des sources à énergie renouvelables (chapitre IV). Dans les présents travaux, nous avons eu recours à une modélisation « énergétique » (portée ici par le formalisme Bond-Graph). Malgré tout, pour aider le lecteur, nous proposerons également un « équivalent circuit » dès que possible aisément.

II.2.2 Une approche énergétique portée par les Bond Graphs

Dans [ASTIER], il est rappelé que la théorie thermodynamique des systèmes dissipatifs met en exergue les interactions et les couplages, notamment les phénomènes de diffusion dissipatifs au sein d'un système et fait apparaître la production d'entropie comme le produit d'une force par un flux pour tous les domaines de la physique. Les flux résultent des forces thermodynamiques. Ils réalisent une actualisation des énergies stockées, sous des formes différentes, ça et là au sein du système qui échange de l'énergie, de la matière et de l'entropie avec l'environnement. Cette actualisation des énergies met en jeu des puissances associées aux flux d'énergie, qui s'expriment de façon absolument générale par les produits des forces thermodynamiques par les flux. Elle tend à minimiser un potentiel thermodynamique qui dépend des conditions imposées par l'environnement.

Ces concepts génériques découlent en fait des principes fondamentaux de conservation de la puissance et de continuité de l'énergie. L'énergie étant conservative, ne pouvant donc être ni créée ni détruite, mais seulement stockée ou transformée, les systèmes énergétiques vont disposer de « réservoirs » internes d'énergie pour leur fonctionnement propre et être en relation avec d'autres réservoirs d'énergie, souvent supposés infinis, situés à l'extérieur du système constituant l'environnement.

Le formalisme Bond Graph, défini par Paynter en 1961 [PAYNTER], développé ensuite par Karnopp et Rosenberg [KARNOPP], s'avère particulièrement pertinent pour représenter et étudier les systèmes complexes hétérogènes, en raison de son caractère unificateur vis-à-vis des différents domaines de la physique et de la chimie. Il nous apparaît rejoindre particulièrement la théorie thermodynamique des systèmes dissipatifs.

Il repose précisément sur une représentation des échanges d'énergie dans le système en terme de produit effort x flux. Les flux d'entropie et le caractère dissipatif interne y sont également pris en compte par les éléments R, éventuellement multiports. Les stockages d'énergie le sont par les éléments C et I, éventuellement multiports pour les stockages couplés. Les transformations de l'énergie se font via des éléments TF ou des gyrateurs GY : ces éléments

permettent notamment de passer d'un domaine de la physique à un autre. La méthodologie Bond Graph met également en exergue une notion de causalité qui régit les relations entre composants au niveau des efforts et des flux. Excluant la possibilité d'imposer les deux à la fois à un composant, ce qui n'est pas physique, elle conduit à distinguer des éléments dynamiques source finie d'effort C ou source finie de flux I. L'élément dissipatif R n'a pas de causalité intrinsèque, mais se la voit imposée par son environnement dans le système en fonction des choix effectués par ailleurs. Enfin, des sources infinies d'effort S_e et de flux S_f permettront de modéliser l'environnement du système avec lequel le système va réaliser des échanges énergétiques (au minimum thermiques).

Les principales bases et éléments constitutifs des Bond Graphs sont rappelés dans l'ANNEXE A.

II.2.3 Approche par circuits électriques

L'approche par circuits électriques peut être vue comme une approche énergétique dans laquelle tous les phénomènes sont ramenés dans le domaine électrique par analogie. C'est un exercice communément effectué par les mécaniciens et les thermiciens.

Différents éléments utilisés pour la modélisation par circuits électriques dans le *Tableau II-1*. Les différents éléments sont connectés entre par des lois des mailles et des lois des nœuds.

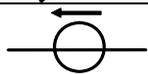
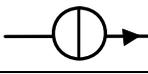
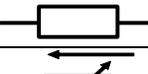
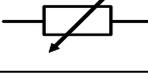
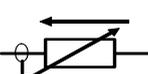
Nom de l'élément	Symbole	Descriptif
source de tension		impose la tension quel que soit le courant
source de courant		impose le courant quelle que soit la tension
source de tension pilotée		la tension imposée est une fonction du courant la traversant
source de courant pilotée		le courant imposé est une fonction de la tension à ses bornes
résistance linéaire		relation linéaire entre tension et courant $u=ri$
résistance non linéaire		relation non linéaire entre tension et courant
résistance non linéaire pilotée en tension		relation non linéaire entre courant et tension $i=g(u)$
résistance non linéaire pilotée en courant		relation non linéaire entre tension et courant $u=r(i)$
condensateur		modélise un phénomène de stockage d'énergie potentiel
inductance		modélise un phénomène de stockage d'énergie cinétique

Tableau II-1 : Eléments utilisés pour la modélisation par circuits électriques

Un des gros défauts de la modélisation par circuits électriques est que la notion de causalité n'est pas du tout explicite... même si les règles d'associations existantes prouvent que la

causalité est considérée à un moment. Ces règles nous disent par exemple qu'il n'est pas possible d'associer deux sources de tension en parallèle ou deux sources de courant en série.

Cela s'avère particulièrement gênant pour modéliser tous les phénomènes irréversibles associés chacun à un phénomène de stockage d'énergie potentielle, donc à un condensateur qui impose toujours la tension à ses bornes. Pour pallier ce défaut, deux types de représentation ont été proposées dans la thèse de Guillaume FONTES [FONTES] : les sources de courant pilotées en tension et les résistances non linéaires pilotées en tension.

Si nous nous en remettons aux Bond Graphs, il n'y a qu'une solution possible : les phénomènes irréversibles sont représentés par des éléments R. Mais la représentation par des résistances non linéaires peut prêter à confusion au regard des très nombreuses études sur l'impédance des piles à combustible qui font intervenir des modèles petits signaux.

L'utilisation d'une source de courant pilotée en tension permet de lever l'ambiguïté puisqu'une source n'a de sens qu'en forts signaux. L'inconvénient est que la notion de pertes disparaît alors.

II.3 Hypothèses principales

II.3.1 Hypothèses de modélisation

Il est indispensable de toujours définir les hypothèses sur lesquelles s'appuie notre modèle. Mais, c'est un exercice difficile car en fait la prise de conscience des hypothèses sous-jacentes aux modélisations proposées relève d'un travail de maturation qui peut être plus ou moins long. Ainsi, l'expression de nos hypothèses a clairement évolué au cours du temps.

Moyennant ces précautions, nos principales hypothèses ont été les suivantes :

1. H₂ pur et O₂ pur.
2. Le composant est connecté à des réservoirs idéaux (réserves infinies de réactifs ou volume infini pour stocker les produits) via des conduites supposées idéales (pas de pertes de charge).
3. Les réactifs sont amenés continûment.
4. Les produits sont évacués continûment.
5. Les pressions moyennes des deux gaz sont considérées comme constantes et égales à dans les canaux du composant (vu comme un volume unique équivalent).
6. La température considérée est la température moyenne au sein du composant.
7. L'hydratation moyenne des membranes est considérée comme constante dans nos caractérisations (les constantes de temps des phénomènes d'hydratation sont supposées beaucoup plus grandes que celles des phénomènes étudiés).
8. Les phénomènes de diffusion sont négligés à l'électrode négative.
9. Les réactions sont supposées se faire majoritairement à l'interface couche d'activation/électrolyte. Ce qui revient à considérer que les réactifs doivent diffuser jusqu'à cette interface pour réagir ou encore qu'il n'y a pas de « diffusion-consommation » considérée dans les couches d'activation.
10. Pas de réaction parasite.
11. Pas de vieillissement à l'échelle de nos caractérisations.

Il faut bien comprendre que nous raisonnons d'un point de vue énergétique macroscopique, donc nous ne considérons que les grandeurs P, T et hydratation moyennées. Les gradients ne sont donc pas considérés.

Quant à l'hydratation moyenne (hypothèse (6)), nous la supposons toujours constante dans nos conditions opératoires, mais nous n'avons pas encore pu complètement le prouver.

II.3.2 Cellule Moyenne Equivalente (CME)

Nous cherchons avant tout à modéliser des stacks (empilement série de cellules). Se pose alors le problème de la méthode de modélisation : considère-t-on chacune des cellules ou la réponse globale du stack ?

Nous avons opté pour le deuxième choix en définissant la notion de « Cellule Moyenne Equivalente » (CME) d'un stack. La tension de cette cellule est obtenue en divisant la tension aux bornes du stack par le nombre de cellules empilées en série. Cette approche prend en compte naturellement les différents couplages thermiques, fluidiques voire chimiques entre les différentes cellules du stack : les gradients sont moyennés.

Cette notion de CME est complètement à relier à la notion de similitude. Si le stack est bien conçu fluidiquement et thermiquement, la CME sera très proche de chacune des cellules d'un point de vue de quasi-statique voire même d'un point de vue dynamique.

Cependant nos modèles étant bâtis pour être modulaires, il est tout à fait envisageable d'en associer autant que de cellules empilées. Reste alors le paramétrage de chacun des modèles...

II.3.3 De la dissociation ou non des électrodes

Les dispositifs expérimentaux de notre laboratoire ne permettent pas de mesurer séparément la contribution de chacune des deux électrodes de chaque cellule empilée, comme cela sera sans doute le cas dans l'immense majorité des applications.

Un modèle à électrodes dissociées est censé être plus proche des phénomènes physiques, et sera certainement plus approprié pour une évolution vers une modélisation plus précise et locale des phénomènes. Mais encore une fois se pose alors le problème de la dissociation des électrodes à partir d'une mesure globale.

Un modèle à électrodes non dissociées, en termes de contributions anodique et cathodique à la tension de la cellule, présentera l'avantage d'être directement cohérent avec les mesures possibles. Cette non dissociation des électrodes est envisageable et envisagée car les phénomènes chimiques à chaque électrode sont de mêmes natures: ils peuvent donc être a priori modélisés par une expression équivalente.

Il faut donc bien réfléchir à l'objectif visé pour opter pour une dissociation ou non des électrodes. Dans la suite, nous illustrerons nos propos avec les deux possibilités afin de rester général.

Avertissement : pour tous les modèles dissociant les électrodes, nous avons adopté l'indice « c » pour cathode et « a » pour anode parce que le modèle est présenté en convention générateur (pile à combustible réversible). Les rôles des deux électrodes sont inversés dans le cas d'un fonctionnement en électrolyseur. Seules les terminologies « électrode positive » et « électrode négative » restent indépendantes du fonctionnement. Nous aurions pu adopter les indices « pos » et « neg »...

II.4 Modèle(s) d'une pile à combustible réversible

Nous raisonnerons sur les *Figure II-1*, *Figure II-2*, *Figure II-3* et *Figure II-4* :

- *Figure II-1* : modèle présenté le plus complet. C'est un modèle Bond Graph qui modélise la contribution de chacune des deux électrodes. Plusieurs domaines de la physique (fluidique, thermochimique, électrique/électrochimique et thermique) sont représentés de manière unifiée et sur un même graphe. C'est un des points forts des

Bond Graphs.

- **Figure II-2** : modèle Bond Graph ne dissociant pas la contribution des deux électrodes.
- **Figure II-3** : modèle type « circuits électriques » dissociant la contribution de chacune des électrodes. Précisons que nous avons choisi de ne présenter que le modèle partant directement de la tension réversible. Il faut savoir que tout Bond Graph peut être entièrement transformé en circuits électriques.
- **Figure II-4** : modèle type « circuits électriques » ne dissociant pas la contribution de chacune des électrodes. Les deux possibilités envisagées, source de courant pilotée en tension ou résistance non linéaire pilotée en tension, pour la représentation des phénomènes sont illustrées.

Les Bond Graphs présentés sont très commentés (ce qui n'est pas le cas en général !) afin d'en faciliter la lecture. Rappelons que des logiciels (20-sim par exemple) permettent de coder directement ces schémas et ensuite de les simuler.

Dans tous les modèles présentés, les phénomènes de diffusion, d'activation et de double couche électrochimique et ohmiques sont pris en compte et modélisés dans le domaine électrique. D'autres choix sont possibles [TURPIN].

Les dynamiques des phénomènes de diffusion et d'activation ont été modélisées, mais aucune dynamique n'est considérée pour les phénomènes ohmiques. Si cela ne pose aucun problème a priori pour la conduction électronique, cela peut s'avérer problématique pour la conduction ionique qui va varier en fonction de l'hydratation de la membrane et de la température. Mais, nous avons fait l'hypothèse que les constantes de temps associées étaient très grandes devant celles des phénomènes d'activation et de diffusion.

Une évidence qu'il est bon de rappeler : nous cherchons à modéliser une pile à combustible réversible, donc tous les éléments du modèle doivent être réversibles en courant.

Le courant électrique sera imposé ici par une source idéale de flux S_f . Nous assimilons donc ici le système électrique à un réservoir (source) électrique infini et répondant infiniment rapidement. Ce qui ne sera pas le cas en pratique puisqu'il y aura un convertisseur d'interface avec un temps de réponse très court, mais non nul.

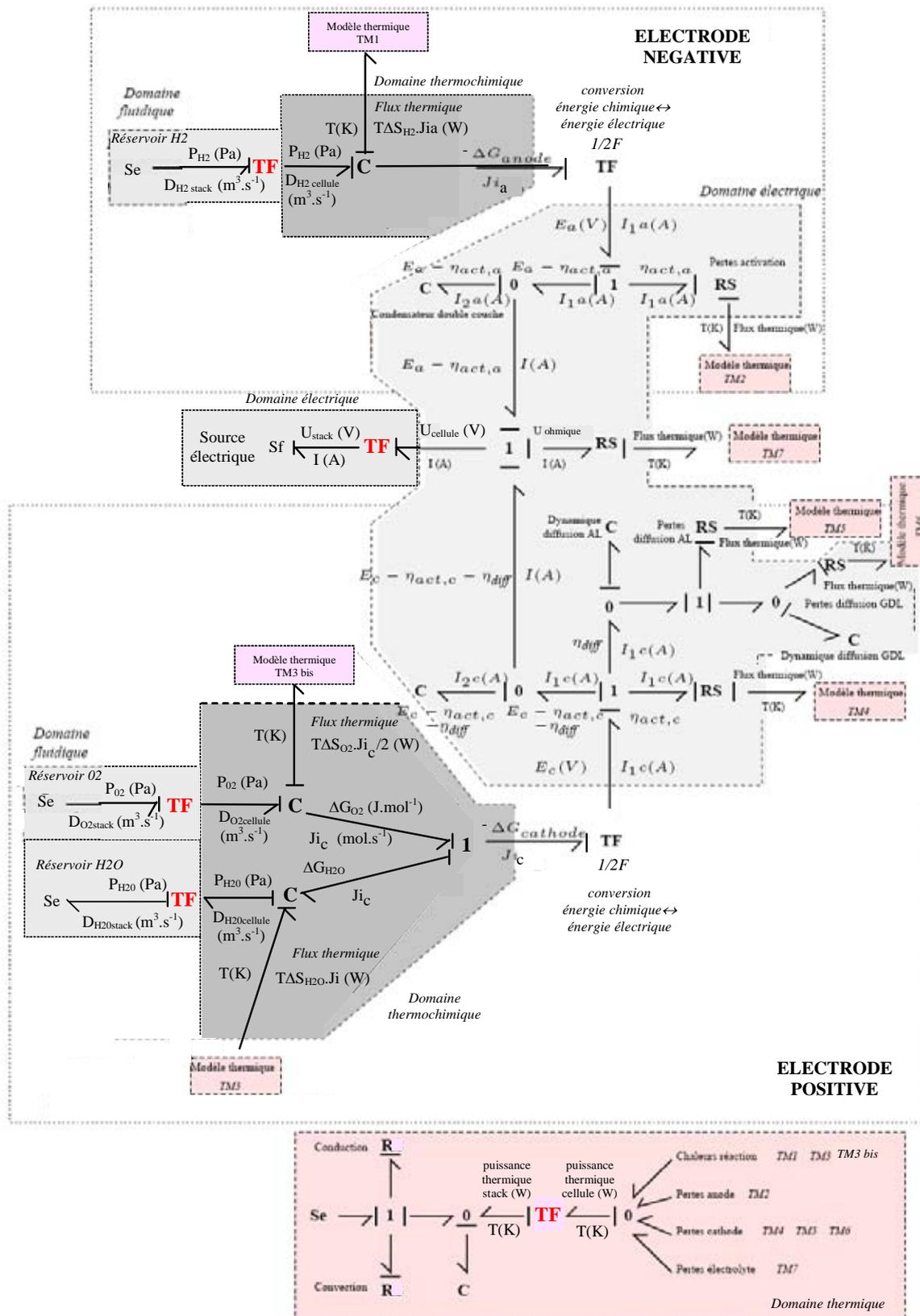


Figure II-1: Modèle Bond Graph d'une pile à combustible réversible PEM (H2/O2) - Modèle à électrodes dissociées

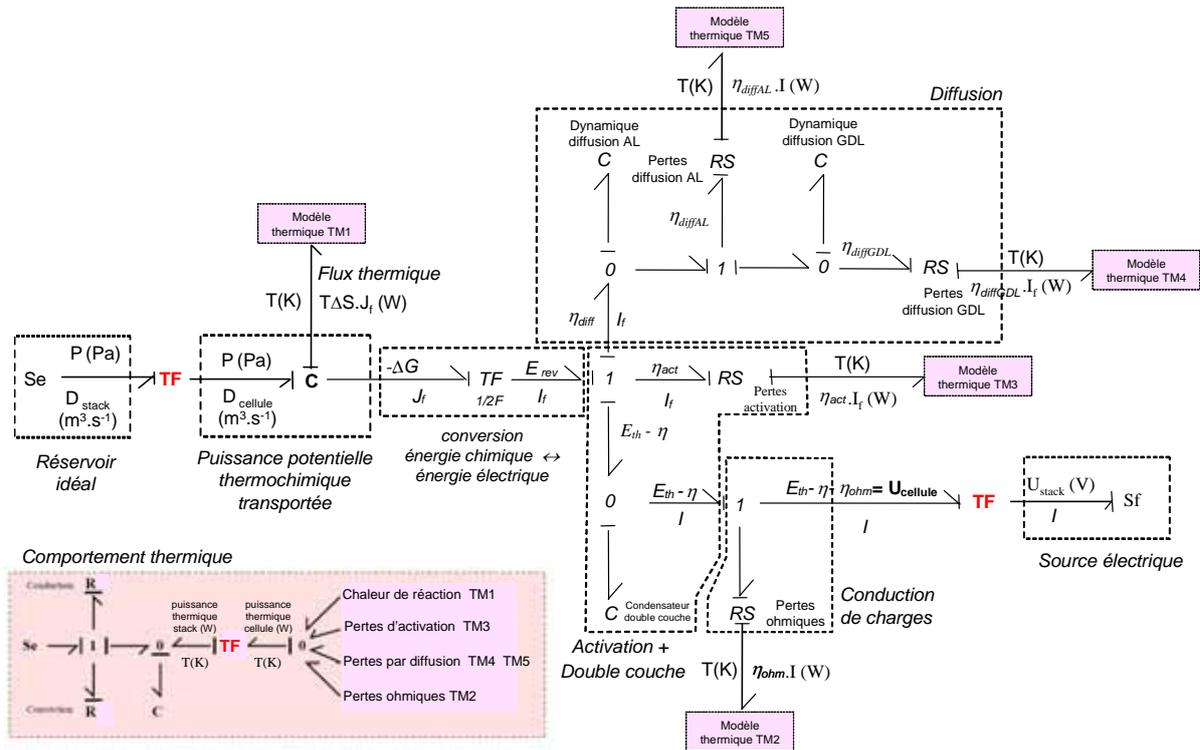


Figure II-2: Modèle Bond Graph d'une pile à combustible réversible PEM (H2/O2) - Modèle à électrodes non dissociées

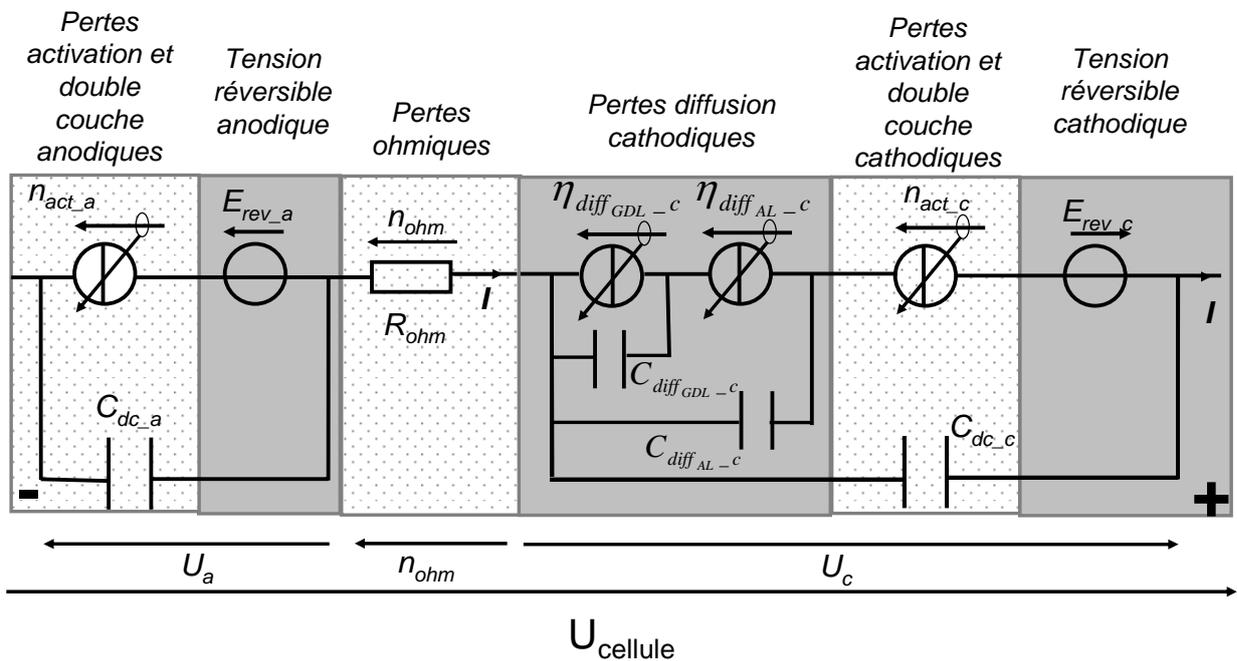
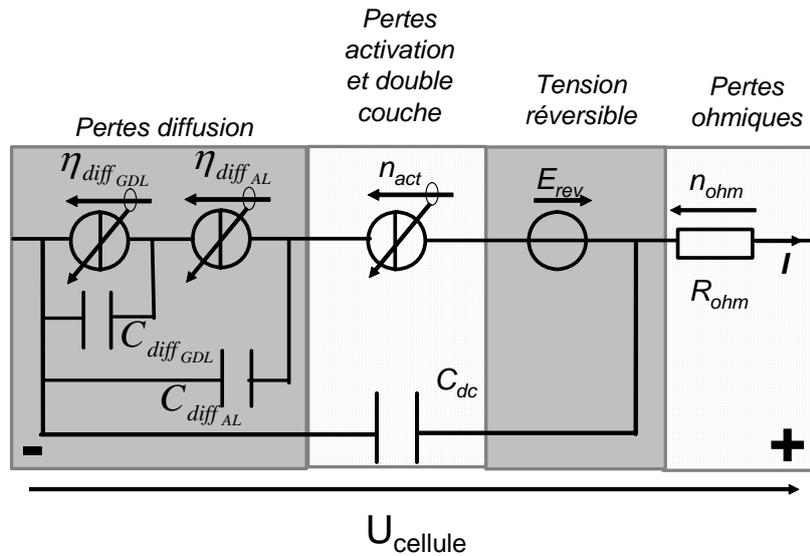
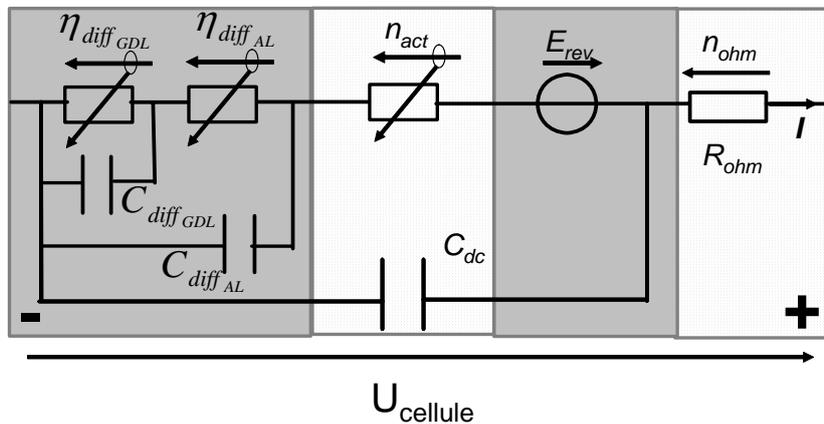


Figure II-3: Modèle circuit électrique d'une pile à combustible réversible PEM - Modèle à électrodes dissociées



(a) avec des sources pilotées de courant pilotées en tension



(b) avec des résistances non linéaires pilotées en tension

Figure II-4: Modèle circuit électrique d'une pile à combustible réversible PEM - Modèle à électrodes non dissociées

II.4.1 Modélisation de la transformation réversible énergie chimique ↔ énergie électrique

Tout composant électrochimique théorique peut être vu comme un transformateur réversible d'énergie chimique en énergie électrique de rapport $1/nF$:

$$\begin{cases} E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \\ J_i = \frac{I}{nF} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Sur les modèles Bond-Graph précédents (domaines « thermochimiques » des *Figure II-1* et *Figure II-2*), nous constatons que la transformation électrochimique a justement été représentée par des éléments TF de rapport $1/2F$, transformateurs généralisés intrinsèquement réversibles : 2 éléments TF pour le modèle à électrodes dissociées et 1 élément TF pour le

modèle à électrode non dissociées.

Comme déjà indiqué, nous n'avons pas représenté cette transformation dans les modèles « circuits électriques » présentés (**Figure II-3** et **Figure II-4**), mais cela pourrait être fait via des transformateurs électriques idéaux.

Nous avons mis assez longtemps à adopter une représentation satisfaisante sur le plan énergétique de l'enthalpie libre ΔG associée au flux des espèces. Elle est donnée dans notre cas par :

$$\Delta G(T) = \Delta G^o(T) \pm \gamma RT \ln P = \Delta H^o(T) - T\Delta S^o(T) \pm \gamma RT \ln P \quad (\text{II-2})$$

Avec « - » pour les réactifs (H_2 , O_2) et « + » pour le produit H_2O (sachant que la loi de Nernst qui fait dépendre la tension réversible de la pression a été formulée en fonctionnement pile à combustible) et γ le coefficient stoechiométrique.

Nous avons recouru à un élément « C multiport » qui permet de représenter une énergie chimique transportée lors de déplacements des espèces (flux) avec les efforts associés. Attention, cet élément C multiport ne stocke pas d'énergie.

L'énergie totale qui aura transité d'un temps de départ jusqu'à un instant t est donnée par :

$$\xi_{\text{chimique}} = \int_{t_0}^t (\Delta H^o(T) - T\Delta S^o(T) \pm \gamma RT \ln P) J_i dt \quad (\text{II-3})$$

C'est l'énergie qui aura été convertie ou fabriquée jusqu'à l'instant t par le transformateur TF de rapport $1/2F$.

Les différentes énergies sont échangées avec des sources S_e modélisant les réservoirs internes (canaux) et les réservoirs extérieurs du composant. Ces réservoirs sont supposés ici idéaux (infinis et sans pertes) qui imposent les pressions constantes quels que soient les flux reçus ou débités. Nous verrons plus loin que nous avons cherché au cours de cette thèse à se rapprocher davantage de la réalité quant à la modélisation des déplacements de gaz.

Cet élément « C multiport » va également comptabiliser l'énergie thermique échangée avec l'environnement (le composant en premier lieu), à savoir la chaleur entropique réversible $T\Delta S$, lors de la réaction électrochimique et donc lors de déplacements des espèces (flux) : chaleur dégagée en fonctionnement pile à combustible, chaleur reçue en fonctionnement électrolyseur. La chaleur entropique ne peut en aucun cas être modélisée par un élément RS qui ne modélise que des pertes irréversibles !

Remarque :

Comme proposé dans l'HDR de Christophe TURPIN [TURPIN], une autre piste serait de considérer cette chaleur entropique directement au niveau d'un l'élément « TFS », ce qui serait plus satisfaisant intellectuellement. L'effort côté thermochimie serait alors l'énergie potentielle thermochimique maximale transportée par les espèces :

$$\Delta H'(T) = \Delta H^o(T) \pm \gamma RT \ln P \quad (\text{II-4})$$

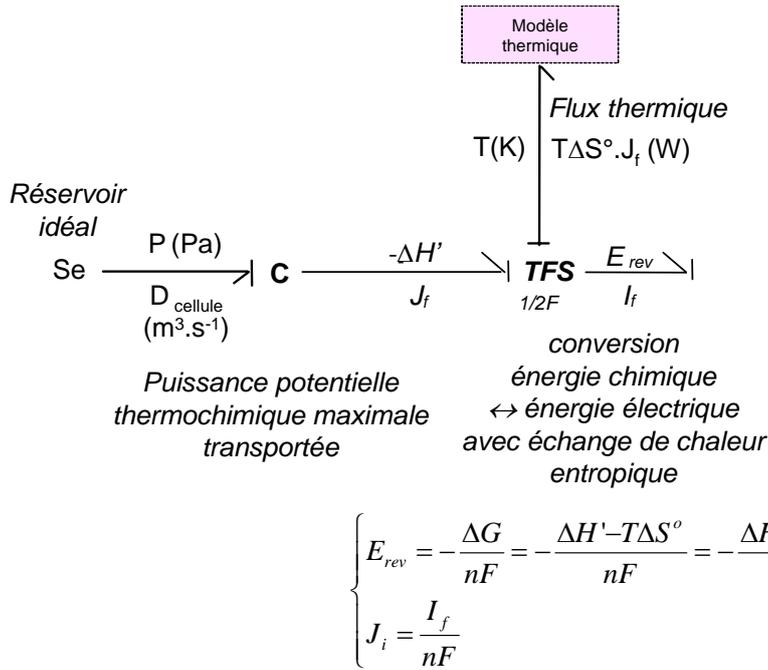


Figure II-5: Modélisation de la réaction avec un élément « TFS » (sans les irréversibilités)

II.4.2 Lois réversibles pour les phénomènes d'activation et de diffusion

Rappelons que nous négligeons les phénomènes de diffusion à l'électrode négative.

Nous supposons que la cinétique des réactions est régie par une loi de type Butler-Volmer exprimant le courant faradique I_{fel} en fonction de la surtension d'électrode η_{el} :

$$I_{fel} = I_{oel} \left(e^{\frac{\alpha_{1el} n F \eta_{el}}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_{2el} n F \eta_{el}}{RT}} \right) \quad (II-5)$$

Le courant d'activation I_{oel} dépend de la concentration des espèces au niveau du lieu de réactif [TURPIN], [FONTES].

En supposant que les phénomènes de diffusion sont régis par une loi de Fick et en se plaçant dans les hypothèses de Tafel (nous sommes suffisamment éloignés du courant d'activation), il est possible de séparer « mathématiquement » au niveau de la surtension d'électrode, la contribution de l'« activation pure » et celle de la « diffusion pure » :

- en supposant que c'est une oxydation qui se produit avec un courant positif d'électrode (fonctionnement en électrolyseur en convention récepteur), la loi de Butler-Volmer est donnée par cette forme :

$$\eta_{el} = \underbrace{\frac{RT}{\alpha_{1el} n F} \ln \left(\frac{I_{fel}}{I_{0el}} \right)}_{\text{terme}} - \underbrace{\frac{RT}{\alpha_{1el} n F} \ln \left(1 - \frac{I_{fel}}{I_{lim_red_ele}} \right)}_{\text{terme}} > 0, \quad \text{Si } I_{fel} \gg I_{0el} \quad (II-6)$$

« d'activation pure » >0 « de diffusion pure » >0

En fonctionnement récepteur (électrolyseur), la surtension totale est donc positive. La tension du composant en charge est plus grande que la tension à vide.

- en supposant qu'est une réduction qui se produit avec un courant négatif d'électrode (fonctionnement en pile à combustible en convention récepteur), l'expression de Butler-Volmer s'exprime :

$$\eta_{ele} = -\underbrace{\frac{RT}{\alpha_{2el}nF} \ln\left(\frac{-I_{fel}}{I_{0el}}\right)}_{\text{« d'activation pure »}} + \underbrace{\frac{RT}{\alpha_{2el}nF} \ln\left(1 + \frac{I_{fel}}{I_{lim_ox_electrode}}\right)}_{\text{« de diffusion pure »}} < 0 \quad \text{si } I_{fel} \ll -I_{0el} \quad (\text{II-7})$$

< 0
 < 0

En fonctionnement générateur (pile à combustible), la surtension totale est donc négative. La tension du composant en décharge est plus petite que la tension à vide.

Soulignons que ces expressions ne sont pas définies pour un courant nul et ne fonctionnent plus, chacune seule, si le signe du courant change.

Finalement, en supposant un découplage idéal des phénomènes d'activation et de diffusion, les lois que nous avons implantées sont les suivantes :

- **Phénomènes d'activation.** Nous utilisons la loi de type de Butler-Volmer qui est intrinsèquement réversible :

$$I_{fel} = I_{0el} \left(e^{\frac{\alpha_{1el}nF\eta_{actel}}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_{2el}nF\eta_{actel}}{RT}} \right) \quad (\text{II-8})$$

Avec le courant d' « activation pure » I_{0el} indépendant ici de la concentration des espèces au niveau du lieu de réactif.

- **Phénomènes de diffusion :** nous n'avons pas pu écrire une loi unique réversible alors que la loi de Butler-Volmer l'est ! Il est intéressant de constater qu'en voulant rompre ce couplage physique très fort entre phénomènes d'activation et de diffusion, nous n'arrivons plus à traduire de façon univoque la réversibilité des phénomènes de diffusion... Ainsi nous proposons une loi conditionnelle fonction du signe de la surtension de diffusion identique dans sa forme pour les couches de diffusion et d'activation :

$$I_{diff_ALouGDL} = I_{lim1ALouGDL} \left(1 - e^{\frac{\beta_1 n F \eta_{diff_ALouGDL}}{RT}} \right) \quad \text{si } \eta_{diff_ALouGDL} \geq 0$$

$$= I_{lim2ALouGDL} \left(-1 + e^{-\frac{\beta_2 n F \eta_{diff_ALouGDL}}{RT}} \right) \quad \text{si } \eta_{diff_ALouGDL} \leq 0 \quad (\text{II-9})$$

Ces lois ont été implantées dans des éléments RS en Bond Graphs puisque tous ces phénomènes génèrent des pertes irréversibles qui alimentent le modèle thermique.

Soulignons que toutes ces lois sont à effort imposé. D'une part, cela veut dire qu'il y a forcément un élément qui impose cet effort pour chacune des lois, d'autre part, cela veut dire qu'il faut forcément que cet élément puisse permettre une variation de cet effort pour que les flux puissent varier. Cet élément ne peut être qu'un élément C qui va fixer la dynamique d'évolution du flux concerné et qui est intrinsèquement réversible.

II.4.3 Dynamique des phénomènes d'activation

Dans tout composant électrochimique existe à chaque interface électrode/électrolyte un phénomène spontané d'accumulations de charges de signes opposés de part et d'autre de cette interface venant constituer un véritable condensateur, au sens électrostatique du terme. C'est le phénomène dit de « double couche électrochimique ».

La polarisation électrique locale s'effectuant sur quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres autour de cette interface, les condensateurs équivalents peuvent être de grandes valeurs si les électrodes présentent une très grande surface volumique.

Pour chacune des électrodes, ce phénomène va être modélisé par un élément C connecté en parallèle (jonction « 0 ») des phénomènes d'activation et de diffusion. C'est cet élément C, qui représente un stockage d'énergie potentielle électrique, qui va fixer la dynamique de la surtension d'activation en premier lieu par l'élément.

II.4.4 Dynamique des phénomènes de diffusion

Ce point est actuellement traité dans la thèse d'Olivier RALLIERES (2006-2010) pour l'électrolyseur PEM. Nous ne donnerons ici donc que quelques considérations générales.

Dans la thèse de Guillaume FONTES [FONTES] qui portait sur la pile à combustible PEM, il avait été démontré que l'on pouvait associer à chaque phénomène de diffusion une dynamique modélisée par un simple élément C dont la loi peut être plus ou moins complexe selon le degré de finesse souhaité. Pour la formulation de notre modèle de pile à combustible réversible, nous avons conservé cette approche qui est, comme déjà signalé, en cours de validation dans la thèse d'Olivier RALLIERES.

Les phénomènes de diffusion dans les couches d'activation et de diffusion présentent un couplage très fort qui est pris en compte par l'imbrication des deux modèles de diffusion comme cela est bien visible sur la Figure II-3. Nous avons considéré que la dynamique de diffusion dans la couche de diffusion GDL est plus lente que celle dans la couche d'activation. Cela pourrait peut-être être remis en question en fonctionnement électrolyseur.

En mode électrolyseur, le profil de concentration est inversé par rapport au fonctionnement en mode pile à combustible : la concentration en oxygène sera plus grande dans la couche d'activation par rapport à celle dans les canaux. Autrement dit, le gradient de concentration doit nécessairement être inversé par rapport au cas pile à combustible pour permettre l'évacuation des gaz : c'est la source électrique qui devra apporter l'énergie nécessaire pour vaincre les phénomènes de diffusion. La dynamique de cette inversion de concentration est un défi à modéliser.

II.4.5 Phénomènes ohmiques

Ces phénomènes regroupent tous les phénomènes de conduction électronique et ionique et les éventuelles résistances de contact. Nous supposons que ces phénomènes suivent une loi de type ohmique :

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} I = \sum_i R_i I$$

où typiquement :

(II-10)

$$R_i = \frac{L}{\sigma \cdot A}$$

Avec :

L : Épaisseur de l'électrolyte (m)

A : Surface de l'électrode (m²)

σ : Conductivité électrique de l'électrolyte (om)⁻¹

Cette loi a été implantée dans un élément RS puisque tous ces phénomènes génèrent des pertes irréversibles qui vont alimenter le modèle thermique.

II.4.6 Phénomènes thermiques

La thermique joue un rôle essentiel dans tout composant électrochimique. Tous les phénomènes au sein du composant sont fortement dépendants de sa température de fonctionnement.

Les échanges thermiques vont se faire en premier lieu avec l'environnement « proche » de la réaction, à savoir la structure du composant lui-même qui constitue un réservoir thermique réversible interne (inertie des matériaux qui le constituent), puis en second lieu avec l'environnement « éloigné » du composant (atmosphère, système de refroidissement...).

Le composant peut être ainsi vu comme un élément C, représentant sa capacité thermique équivalente (*Figure II-1*). Cet élément va imposer la température comme le montre le trait causal sur la jonction zéro « 0 ». Cet élément C doit être préchargé à la température ambiante.

La puissance thermique ne pourra pas diffuser instantanément au sein du composant à cause des résistances thermiques de conduction des matériaux qui seront modélisées par un élément équivalent R.

Notons que cet élément R, exceptionnellement, ne représente pas des pertes sous forme de chaleur (pas de sens !). Cela provient du fait que nous sommes en pseudo Bond Graph et qu'il est procédé à une analogie électrique des phénomènes de diffusion thermique (analogie des équations). Notons également que, là encore, nous ne considérons qu'un circuit du 1^{er} ordre RC parallèle pour approximer ces phénomènes de diffusion thermique.

Enfin, nous considérons un échange avec l'extérieur du composant, ici, via une résistance de convection qui modélise la convection naturelle ou la convection forcée. L'extérieur est ici modélisé par une source d'effort Se idéale équivalente à un réservoir thermique infini (température constante quels que soient les flux thermiques).

Ce modèle thermique va être alimenté à chaque instant par toutes les puissances thermiques au sein du composant : chaleur entropique de réaction ($T\Delta S$) et pertes irréversibles (activation, diffusion, ohmiques). L'élément TF (ici en fait un simple gain, égal au nombre de cellules du stack, affectant le flux) permet de modéliser le flux total reçu par le composant. Rappelons que nous modélisons la température moyenne du composant. En retour, à chaque instant, le modèle thermique va imposer la température à tous ces éléments RS.

Pour terminer, notons que si nous voulons considérer l'impact de la température sur d'autres

éléments, cela se fera par des liens de type signaux : on mesure la température et on l'injecte dans l'élément en question.

II.4.7 Discussion autour de la symétrie des lois donnant les pertes irréversibles et des dynamiques associées au regard des modes de fonctionnement

Nous venons de décrire le modèle dans sa globalité en mettant en évidence la réversibilité au niveau de chaque élément. Mais la réversibilité n'implique pas la symétrie des lois suivant le mode de fonctionnement.

Pour illustrer nos propos, nous nous appuyerons sur des essais expérimentaux réalisés au cours de la présente thèse sur une monocellule pile à combustible réversible commerciale (H-TEC). Nous reviendrons plus en détails sur ces essais dans le chapitre III.

Sur les Figure II-6-a et Figure II-6-b, courbes en quasi-statique tracées à la main après s'être bien stabilisé dans chacun des modes, nous pouvons constater que les tensions à vide obtenues en mode pile à combustible ou en mode électrolyseur, ne sont pas égales à la tension réversible (environ 1.23V dans nos conditions opératoires).

Ce résultat est bien connu dans le cas des piles à combustible, bien que peu ou mal expliqué. La tension de l'électrolyseur, quant à elle, se rapproche de la tension de 1.48V ($= -\Delta H/2F$) témoignant d'un échange entropique aussi petit soit-il avec l'environnement. Le modèle proposé ne permet pas de prédire ce comportement : à courant nul, la tension est égale à la tension réversible. Une solution serait de considérer une consommation parasite (pile) ou une production parasite (électrolyseur).

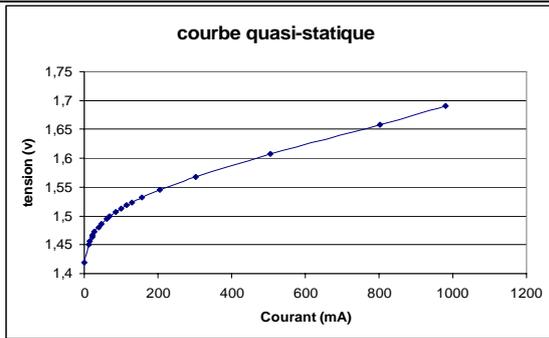
Voyons ce qu'il en est des phénomènes irréversibles.

Avec nos hypothèses, il n'y a pas lieu de considérer une résistance électrique différente suivant le mode de fonctionnement. Mais cela ne sera pas forcément le cas en réalité car les déplacements d'eau au sein de la membrane sont différents (a priori plus d'eau ira vers l'électrode négative).

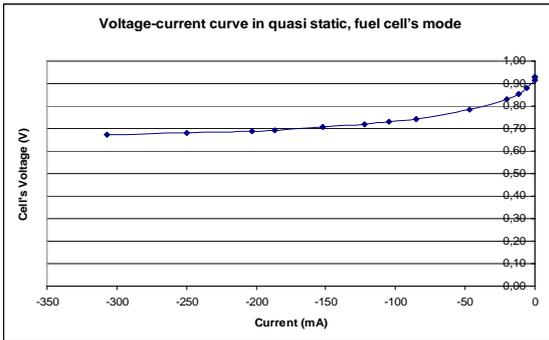
Les lois implantées (II-8) et (II-9) pour les phénomènes d'activation et de diffusion intègrent par leur formulation une éventuelle dissymétrie.

D'un point de vue dynamique, il convient de séparer les cas des condensateurs de double couche de ceux des condensateurs équivalents fixant la dynamique des phénomènes de diffusion.

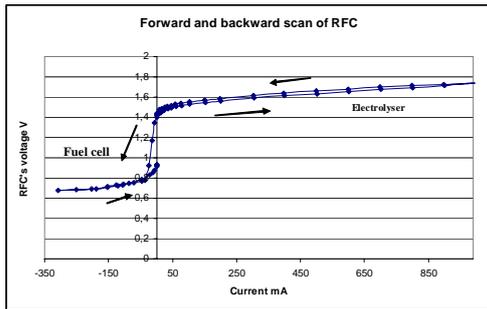
Pour illustrer nos propos, nous nous appuyerons sur les Figure II-6 et Figure II-7 qui présentent la caractérisation d'une monocellule pile à combustible réversible dans différentes conditions : fonctionnement en mode électrolyseur seul, fonctionnement en mode pile seul, commutation d'un mode à l'autre (très lentement, balayages en courant, échelon de courant).



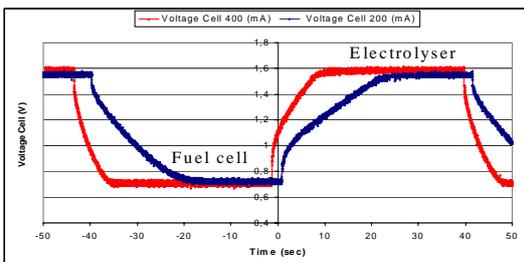
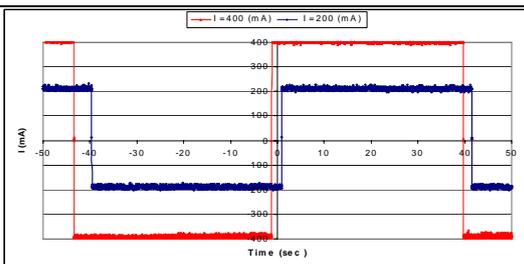
(a) Courbe U(I) en quasi-statique, mode électrolyseur (1 point toutes les 3 min)



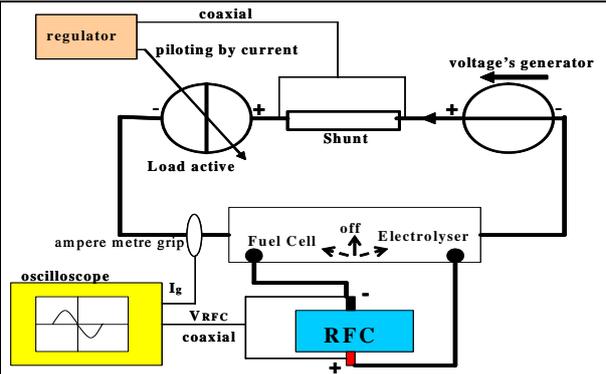
(b) Courbe U(I) en quasi-statique, mode pile (1 point toutes les 3 min)



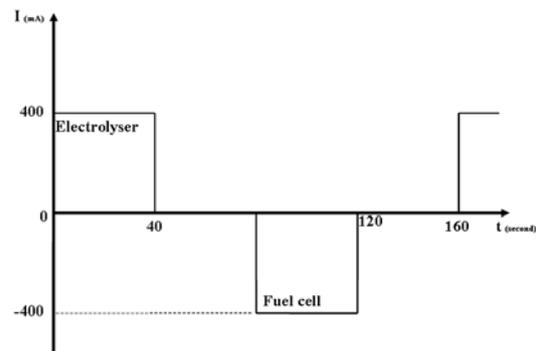
(c) Courbe U(I) aller-retour (1 point toutes les min)



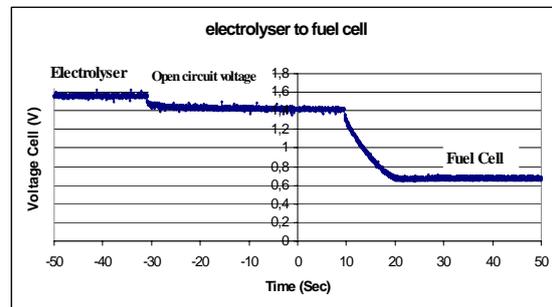
(d) Evolution temporelle pour des changements de mode toutes les 40s pour deux courants I=200mA and I=400mA



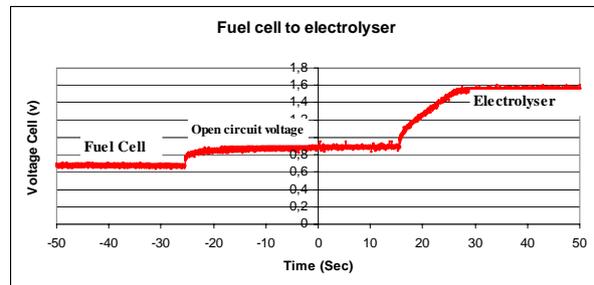
(e) Montage expérimental



(f-1) Forme du courant imposée



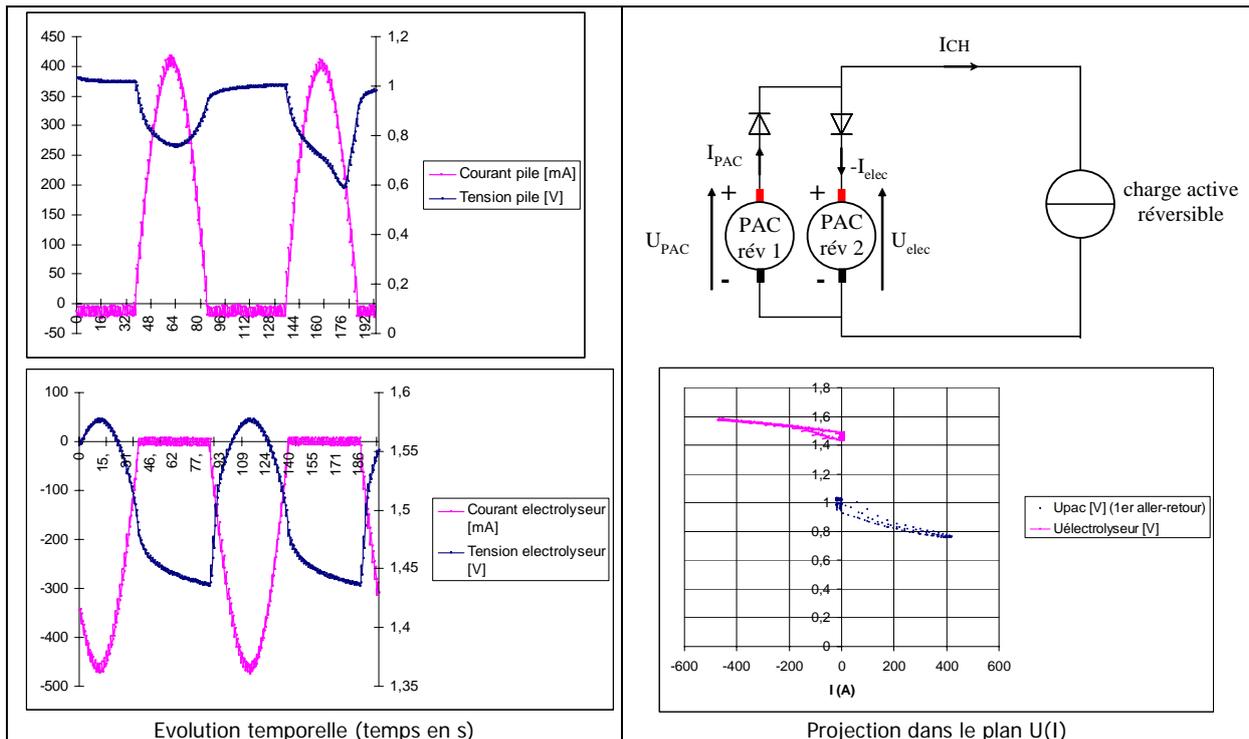
(f-2) Du mode électrolyseur au mode pile



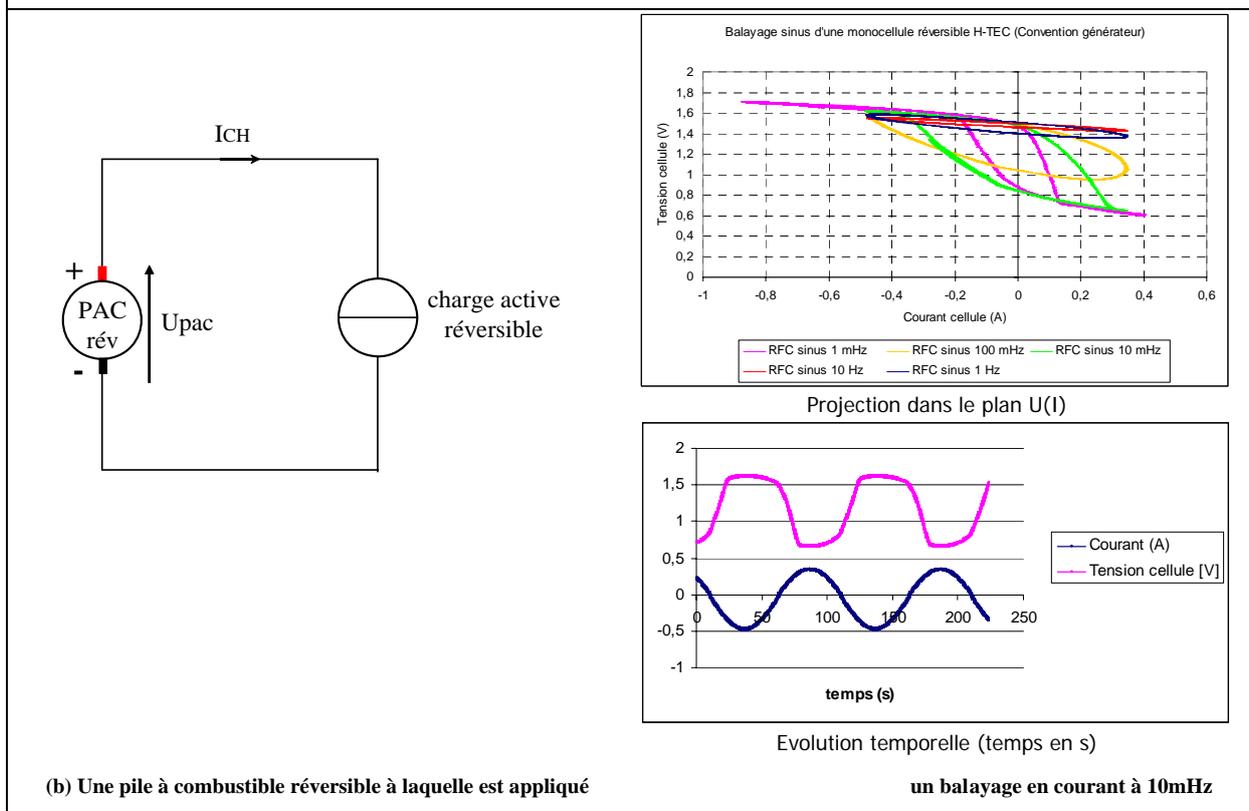
(f-3) Du mode pile au mode électrolyseur

(f) Evolution temporelle de la tension à vide lors des modes de fonctionnement

Figure II-6: Tests effectués sur une monocellule pile à combustible réversible



(a) Association parallèle de deux piles à combustible réversibles (l'une fonctionnant en pile et l'autre en électrolyseur) à laquelle est appliqué un balayage en courant à 10mHz



(b) Une pile à combustible réversible à laquelle est appliqué

un balayage en courant à 10mHz

Figure II-7: Mise en évidence de la problématique du changement de mode de fonctionnement instantané pour une pile à combustible réversible

En première approche, il n'y a aucune raison a priori pour que les condensateurs de double couche soient affectés par les changements de mode de fonctionnement. C'est ce que nous

pouvons pressentir sur les *Figure II-6-f2* et *Figure II-6-f3* : à chaque retour à la tension à vide (annulation du courant), nous constatons un saut de tension dû aux phénomènes ohmiques puis une évolution temporelle assez similaire du type 1^{er} ordre ($R_{act}C_{dc}$ en formulation petits signaux) vers la tension à vide due au couple activation/double couche. Difficile d'en dire plus à ce stade car les phénomènes d'activation ne sont pas a priori symétriques.

Concernant les phénomènes de diffusion, il n'y a aucune raison qu'ils soient symétriques même s'ils obéissent à des lois similaires dans leurs formes. Comme nous l'avons vu précédemment, les profils de concentration ne sont les mêmes dans chacun des deux modes : les gradients de concentration sont en effet inversés. La dynamique ne sera donc pas identique. Dans une première approche, le modèle pourrait être paramétré avec des capacités conditionnelles selon le sens du courant. C'est ce que nous tentons de faire dans la thèse d'Olivier RALLIERES.

Le passage d'un mode à l'autre ne peut donc se faire instantanément au niveau de la fluidique et par voie de conséquence au niveau de la tension aux bornes du composant. Le gradient de concentration doit s'inverser et cela prend un certain temps, fonction du courant (*Figure II-6-d*).

Plus le passage d'un mode à l'autre est rapide, plus la réponse en tension est lente. Plus cela est fait lentement, plus la réponse en tension se rapproche des courbes quasi-statiques. Ainsi, plus la fréquence de balayage diminue, plus l'hystérésis associée au changement de gradient de concentration se réduit (*Figure II-7-b*) pour être quasiment éteint avec des relevés à la main (1min entre les points) (*Figure II-6-c*). Il est en outre intéressant de constater que, dans le cas de l'échelon (*Figure II-6-d*), le composant s'accommode instantanément du courant : saut dû aux phénomènes ohmiques puis réponse de la double couche électrochimique, puis réponse fluidique lente.

Afin de se convaincre que la limitation de la dynamique en tension est bien liée à l'inertie causée par l'inversion de gradient de concentration, nous avons connecté en parallèle deux piles à combustible identiques, mais en interdisant pour chacune un des deux modes avec une diode en série. Nous réalisons bien la même fonction, mais avec deux composants.

Nous appliquons à l'ensemble un balayage basse fréquence permettant les deux modes (*Figure II-7-a*) : chaque pile à combustible réversible prend en charge l'alternance attendue du courant. Plus aucune hystérésis au passage par zéro du courant n'apparaît.

En conclusion, à ce jour, notre modèle peut actuellement être utilisé

- *en fonctionnement PAC seul*
- *en fonctionnement électrolyseur seul*
- *en fonctionnement réversible, mais en se plaçant dans le cas de dynamiques très lentes pour commuter d'un mode à l'autre.*

II.4.8 Discussions autour de la modularité de ces modèles

Tous nos modèles ont été pensés pour être modulaires. C'est fondamental d'une part, pour être capables d'étudier des associations série ou parallèle de composants élémentaires ou de stacks, et d'autre part, par rapport à la notion de « cellule moyenne équivalente » (CME) pour les stacks.

Pour la définition de la CME, nous divisons toujours la tension du stack par le nombre de cellules N , comme déjà précisé, et cela dans les cas aussi bien de caractérisations statiques ou dynamiques.

Ce qui signifie que pour retrouver les comportements électriques du stack, nous devons multiplier par N la réponse de la CME : c'est le rôle du « faux » élément TF (en rouge) à la sortie électrique du modèle. La fonction de l'élément TF est ici détournée puisque la puissance n'est pas conservée entre l'entrée et la sortie de l'élément. C'est purement un artifice mathématique.

Cela est valable d'un point de vue dynamique parce que la réponse d'un stack est la même que la cellule moyenne équivalente. En effet, en supposant une approche petits signaux, nous avons :

$$\tau_{stack} = R_{act} C_{dc} = NR_{actCME} \frac{C_{dcCME}}{N} = R_{actCME} C_{dcCME} = \tau_{CME} \quad (\text{II-11})$$

Il est possible de tenir le même raisonnement au niveau thermique et fluïdique.

Les « faux » éléments TF (en rouge) en entrée côté fluïdique sont juste là pour avoir des débits correspondants à celui du stack modélisé. Les débits volumiques de la CME sont multipliés par le nombre de cellules.

Le modèle thermique, adopté ici, correspond à celui du stack dans son entier : il faut donc qu'il soit alimenté par toutes les puissances thermiques du stack. Les puissances de la CME sont donc multipliées par le nombre de cellules via un « faux » élément TF.

Remarque :

Pour les modèles de type « circuit », il faut multiplier par N toutes les expressions dans les sources (ou les résistances non linéaires) et diviser par N toutes les capacités. Il n'est pas possible d'utiliser un transformateur électrique qui conserve forcément la puissance.

II.5. Modélisation du comportement électrique en quasi-statique

La relation tension-courant en quasi-statique donnée par le modèle de la pile à combustible réversible est la suivante en regroupant sous un même terme tous les phénomènes de diffusion (convention générateur) :

$$U_{PACréversible} = E_{rev} \mp \eta_{act}(I) \mp \eta_{diff}(I) \mp \eta_{ohm}(I) \quad (\text{II-12})$$

Avec pour les phénomènes d'activation :

$$\text{Si } |I| \gg I_o \quad \eta_{act1,2} = \frac{RT}{\alpha_{1,2} nF} \ln\left(\frac{|I|}{I_o}\right) \quad (\text{II-13})$$

Et pour tous (indice *) les phénomènes de diffusion :

$$\eta_{diff1,2} = \eta_{diffAL1,2} + \eta_{diffGDL1,2} = \left| \frac{RT}{\beta_{1,2}^* nF} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim1,2}^*}\right) \right| \quad (\text{II-14})$$

Et pour les phénomènes ohmiques :

$$\eta_{ohm}(I) = R_{ohm} I \quad (\text{II-15})$$

Soit finalement pour la loi (II-12) :

$$U_{PACr\acute{e}versible} = E_{rev} \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF} \ln\left(\frac{|I|}{I_o}\right) \mp \left[\frac{RT}{\beta_{1,2}^*nF} \ln\left(1 - \frac{|I|}{I_{lim1,2}^*}\right) \right] I - R_{ohm} \cdot I \quad (\text{II-16})$$

Si le courant est très éloigné du courant limite de diffusion concerné, il est possible de linéariser l'équation (II-14) en réalisant un développement limité au premier ordre autour de 0 (si $|I| \ll |I_{lim}|$ alors $|I/I_{lim}| \sim 0$) :

$$\text{Si } |I| \ll I_{lim1,2} \quad \eta_{diff1,2} \approx \frac{RT}{\beta_{1,2}^*nFI_{lim1,2}^*} I = R_{diffo1,2} I \quad (\text{II-17})$$

Nous pouvons alors simplifier la loi courant-tension (II-16) en supposant être très loin des courants limites de diffusion et hors de la zone autour du courant nul définie par $|I| \gg I_o$ (attention le courant peut être positif ou négatif) :

$$\begin{aligned} U_{PACr\acute{e}versible} &= E_{rev} \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF} \ln\left(\frac{|I|}{I_o}\right) - R_{diffo1,2} \cdot I - R_{ohm} \cdot I \\ &= E_{rev} \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF} \ln\left(\frac{|I|}{I_o}\right) - R_{1,2} \cdot I \end{aligned} \quad (\text{II-18})$$

Dans la pratique, quand une pile réversible fonctionnera sans problème marqué de diffusion (cas le plus fréquent heureusement !), c'est cette loi (II-18) qui décrira le comportement quasi-statique du composant.

C'est pourquoi il apparaît très difficile (pour ne pas dire impossible !) de distinguer, à la seule analyse de la courbe quasi-statique tension-courant, les pertes ohmiques (intrinsèquement linéaires avec le courant) des pertes par diffusion qui se comportent alors linéairement.

Une autre mesure doit être effectuée pour distinguer les deux phénomènes, comme par exemple une mesure de la résistance ohmique par spectroscopie d'impédance.

Ainsi, il faut comprendre que la pente de la partie « linéaire » de la courbe tension-courant n'est pas due qu'à la seule résistance ohmique, et même qu'elle est différente de la somme $R_{diffo} + R_{ohm}$! Pour s'en convaincre, il suffit de dériver l'expression (II-18) par rapport au courant :

$$\frac{\partial U_{PACr\acute{e}versible}}{\partial I} = \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF|I|} - R_{diff1,2} - R_{ohm} = \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF|I|} - R_{1,2} \quad (\text{II-19})$$

En tout point de la courbe quasi-statique tension-courant, tous les phénomènes coexistent.

Et si $I \ll I_{lim}$? Alors l'expression (II-18) n'est plus valable car nous ne sommes plus éloignés du courant limite et il faut alors considérer l'expression totale (II-16).

Remarque : certains auteurs introduisent un courant I_n pour assurer la continuité de la loi (II-18) autour du courant nul. La loi (II-18) devient alors :

$$\begin{aligned}
 U_{PACr\acute{e}versible} &= E_{rev} \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF} \ln\left(\frac{|I \pm I_n|}{I_o}\right) - R_{diff_{1,2}} \cdot (I \pm I_n) - R_{ohm} \cdot (I \pm I_n) \\
 &= E_{rev} \mp \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF} \ln\left(\frac{|I \pm I_n|}{I_o}\right) - R_{1,2} \cdot (I \pm I_n)
 \end{aligned}
 \tag{II-20}$$

II.6. Modèle autour d'un point de fonctionnement (petits signaux)

Il s'agit du modèle d'impédance d'un composant électrochimique autour d'un point de fonctionnement. Ce type de modèle est le plus répandu car il a le mérite d'être linéaire autour du point de fonctionnement considéré.

Les modèles « petits signaux » issus de nos modèles de la pile à combustible réversible sont obtenus en dérivant autour d'un point de fonctionnement (I_{dc}, U_{dc}) les modèles « forts signaux » des Figure II-3 et Figure II-4. Les modèles d'impédance obtenus sont présentés sur la Figure II-8. Notons que nous avons rajouté une impédance en série qui existera toujours en pratique et qui se manifestera en hautes fréquences (qq 10nH à qq 100nH).

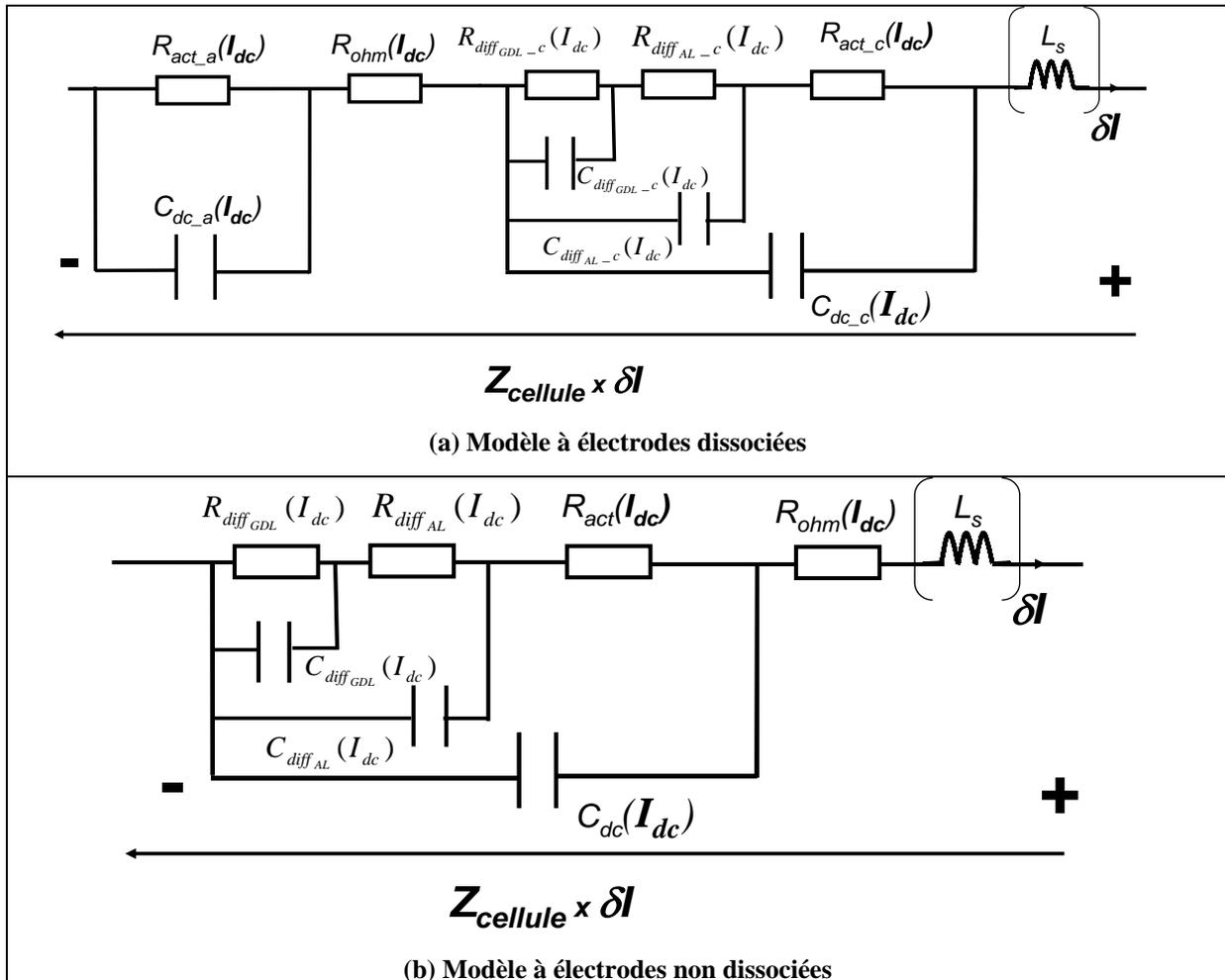


Figure II-8: Modèle d'impédance d'une pile à combustible réversible PEM autour d'un point de fonctionnement (I_{dc}, U_{dc})

L'impédance pour le modèle à électrodes non dissociées s'écrit alors :

$$Z_{PACrversible} = \frac{R_{act} + Z_{diff}}{1 + j(R_{act} + Z_{diff})C_{dc}\omega} + R_{ohm} + jL_s\omega \quad (\text{II-21})$$

$$Z_{diff} = \frac{R_{diffAL} + Z_{diffGDL}}{1 + j(R_{diffAL} + Z_{diffGDL})C_{diffAL}\omega} \quad (\text{II-22})$$

$$Z_{diffGDL} = \frac{R_{diffGDL}}{1 + jR_{diffGDL}C_{diffGDL}\omega} \quad (\text{II-23})$$

Avec pour les résistances d'activation :

$$\text{Si } |I_{dc}| \gg I_o \quad R_{act1,2}(I_{dc}) = \frac{\partial \eta_{act1,2}}{\partial I}(I_{dc}) = \frac{RT}{\alpha_{1,2}nF|I_{dc}|} \quad (\text{II-24})$$

Et pour les résistances de diffusion :

$$R_{diffAL1,2}(I_{dc}) = \frac{\partial \eta_{diffAL1,2}}{\partial I}(I_{dc}) = \frac{RT}{\beta_{AL1,2}nFI_{limAL1,2}} \frac{1}{1 - \frac{|I_{dc}|}{I_{limAL1,2}}} \approx \frac{RT}{\beta_{AL1,2}nFI_{limAL1,2}} \quad (\text{II-25})$$

$$R_{diffGDL1,2}(I_{dc}) = \frac{\partial \eta_{diffGDL1,2}}{\partial I}(I_{dc}) = \frac{RT}{\beta_{GDL1,2}nFI_{limGDL1,2}} \frac{1}{1 - \frac{|I_{dc}|}{I_{limGDL1,2}}} \approx \frac{RT}{\beta_{GDL1,2}nFI_{limGDL1,2}} \quad (\text{II-26})$$

Suivant le domaine fréquentiel considéré, ce modèle d'impédance pourra être simplifié. Par exemple, si nous intéressons à des fréquences supérieures à 1Hz, l'impédance $Z_{diffGDL}$ disparaîtra des modèles.

D'une manière générale, les diagrammes d'impédance obtenus s'avèrent en fait en pratique plus ou moins délicats à interpréter finement physiquement, même s'il est toujours possible de faire « coller » des circuits RC parallèle à ces diagrammes.

A titre d'illustration, nous avons résumé sur la Figure II-9 les différentes interprétations que qui avaient été émises dans la thèse de Guillaume FONTES [FONTES] pour interpréter deux diagrammes d'impédances obtenus pour une pile à combustible de 200W. Les diagrammes étant tracés à partir de 1Hz, l'impédance de diffusion lente dans la couche de diffusion (GDL) avait été négligée.

Sur la **Figure II-9-a** est évalué le comportement de notre modèle initial. S'il « colle » bien à basses fréquences, il décrit mal le comportement hautes fréquences. Cela provient tout simplement du fait que nous avons négligé pour construire notre modèle fort signal les phénomènes de porosité de la double couche électrochimique qui vont se manifester dans les hautes fréquences.

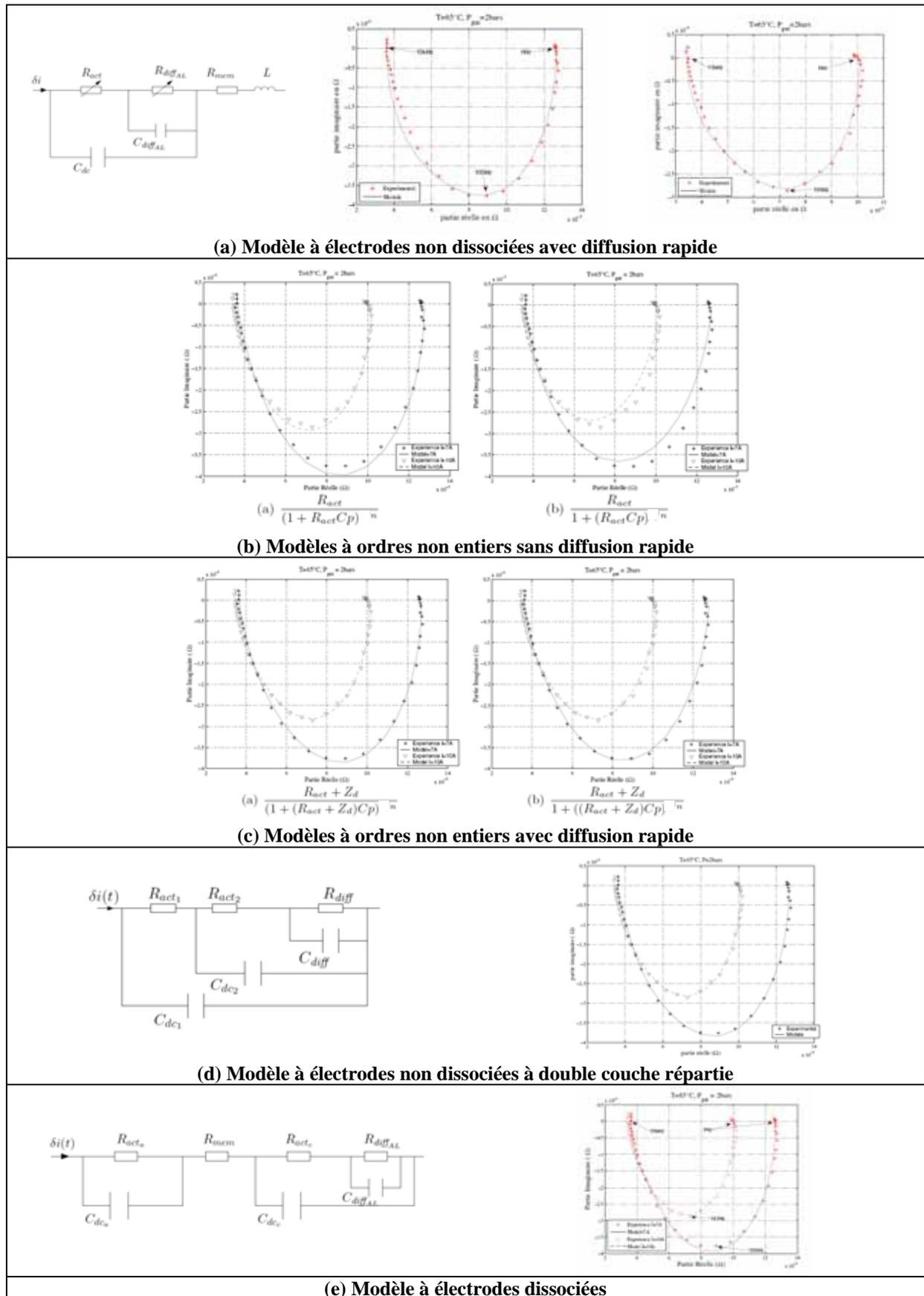


Figure II-9: Interprétations de deux diagrammes d'impédances [1Hz ; 20kHz] obtenus expérimentalement à 7A et 10A pour un stack pile à combustible PEM de 200W [FONTES]

La diffusion dans un milieu poreux peut être modélisée par une infinité de circuit RC en parallèle, modélisation connue sous le nom de « ligne de transmission des télégraphistes ». Il s'avère que les modèles à ordres non entiers peuvent modéliser avec un nombre limité de paramètres ce type de diffusion. L'ordre non entier tend théoriquement vers 0.5.

Sur la Figure II-9-b, deux modèles à ordres non entiers avaient été évalués en négligeant dans un premier temps les phénomènes de diffusion rapides. Les modèles « collent » cette fois-ci logiquement bien à hautes fréquences, mais plus bien à basses fréquences.

Sur la Figure II-9-c, les phénomènes de diffusion rapides avaient été de nouveau pris en compte et les résultats sont très bons.

La problématique est alors de décompresser ces modèles à ordres non entiers en un nombre raisonnable de circuits RC parallèle. Sur la Figure II-9-d, il avait été proposé une fragmentation de la double couche électrochimique en deux et il avait été déjà obtenu des résultats satisfaisants.

Guillaume FONTES s'était également interrogé sur l'impact de la dissociation ou non des électrodes. Sur la Figure II-9-e, nous voyons qu'un modèle à électrodes dissociées « colle » bien aussi tout au long du diagramme...

En conclusion, nous voyons qu'il est relativement facile d'améliorer les performances en hautes fréquences du modèle que nous avons proposé pour une pile à combustible réversible PEM par exemple en fragmentant la double couche électrochimique.

II.7 Vers l'introduction d'un modèle des phénomènes fluidiques

Les précédents travaux de modélisation menés au LAPLACE se sont intéressés à de nombreux phénomènes physico-chimiques : phénomènes thermodynamiques, phénomènes d'activation, phénomènes de diffusion dans les électrodes et phénomènes ohmiques. La présente thèse apporte, pour la première fois au LAPLACE, des premiers éléments concernant les phénomènes fluidiques au sein des canaux et des différentes conduites extérieures de gaz, plutôt pour le cas des piles à combustible PEM.

Ces nouveaux éléments n'ont pas encore été implantés dans le modèle global de la pile à combustible réversible précédemment développé car aucune validation expérimentale n'a été faite, à ce jour, aussi bien sur pile à combustible que sur électrolyseur.

Nous supposons que :

1. Les flux des gaz dans les canaux sont laminaires (nombre de Reynolds : $R_e < 2000$).
2. La forme des canaux est de type « Z » à section rectangulaire.
3. Les canaux d'alimentation de l'anode et de la cathode sont respectivement connectés en parallèle.

II.7.1. Définition et expression des pertes de charge

Lorsqu'on considère un fluide réel, les pertes d'énergie spécifiques, souvent appelées « pertes de charge » dépendent de la forme, des dimensions et de la rugosité de la canalisation, de la vitesse d'écoulement et de la viscosité du liquide.

La différence de pression $\Delta P = P_1 - P_2$ entre deux points (1) et (2) d'un circuit hydraulique a pour origine :

- Les frottements du fluide sur la paroi interne de la tuyauterie; on les appelle « pertes de charge régulières ou systématiques ».
- La résistance à l'écoulement provoquée par les accidents de parcours (coudes, élargissements ou rétrécissement de la section, organes de réglage, etc.); ce sont les « pertes de charge accidentelles ou singulières ».

Ces pertes de charge constituent un processus de transformation irréversible de l'énergie mécanique du fluide en chaleur.

Pour un écoulement laminaire (nombre de Reynolds : $R_e < 2000$), les pertes de charge sont données par la loi de Poiseuille:

$$\text{Pertes de charges} = \text{Résistance hydraulique} \times \text{Débit volumique} \quad (\text{II-27})$$

$$\Delta P = R_{\text{hydraulique}} Q_v$$

Dans une conduite cylindrique, le débit volumique d'un fluide est alors donné par :

$$Q_v = \frac{\pi D^4}{8\eta l} (P_1 - P_2) \quad (\text{II-28})$$

Avec :

- Q_v : débit volumique [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$],
- D : diamètre intérieur [m],
- η : viscosité dynamique du fluide [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],
- l : longueur entre les points (1) et (2) [m],
- P_1 et P_2 : pressions du fluide aux points (1) et (2) en [Pa].

D'où l'expression de la résistance hydraulique pour une conduite cylindrique :

$$R_{\text{hydraulique}} = 8\eta l / (\pi D^4) \quad (\text{II-29})$$

D'après certains auteurs comme [MAHAR1], les pertes de charges dans la pile à combustible sont un des termes importants pour le calcul du rendement global de la pile à combustible. Ces pertes dépendent de la configuration des plaques, de la configuration des canaux et des paramètres géométriques (diamètre, longueur et largeur).

II.7.2. Plaques bipolaires et canaux d'une pile à combustible PEM

La **Figure II-10** montre une coupe typique d'un stack (motif qui se répète le long d'un stack). Les plaques bipolaires, conductrices électriquement et thermiquement, séparent deux cellules juxtaposées. Des canaux sont gravés de part et d'autre de chaque plaque bipolaire alimentant en gaz respectivement l'électrode positive d'une cellule et l'électrode négative de la cellule suivante, d'où le nom de « plaques bipolaires ». Ces canaux permettent l'évacuation de l'eau produite et assurent l'humidification des membranes via l'humidification des gaz d'alimentation.

Dans les technologies les plus récentes, on trouve des plaques de refroidissement (non représentées ici) intercalées entre des groupes de plusieurs cellules électrochimiques classiques, permettant d'évacuer la chaleur produite par les cellules classiques et de maintenir une température constante du composant électrochimique [KARIMIL].

La conception des canaux de la distribution de gaz est très différente d'une pile à combustible à l'autre. Actuellement, trois types de canaux sont a priori envisagés [MAHAR2] : forme Z, forme U et forme serpentin (*Figure II-11*). Dans chaque configuration, il y a deux interfaces : une pour l'entrée et l'autre pour la sortie des flux.

Un exemple de cellule avec des canaux de type-Z est donné sur la *Figure II-12*.

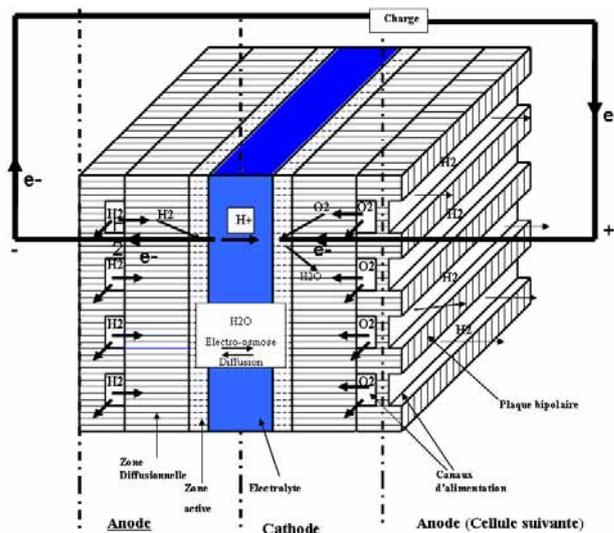


Figure II-10: Coupe typique d'un stack

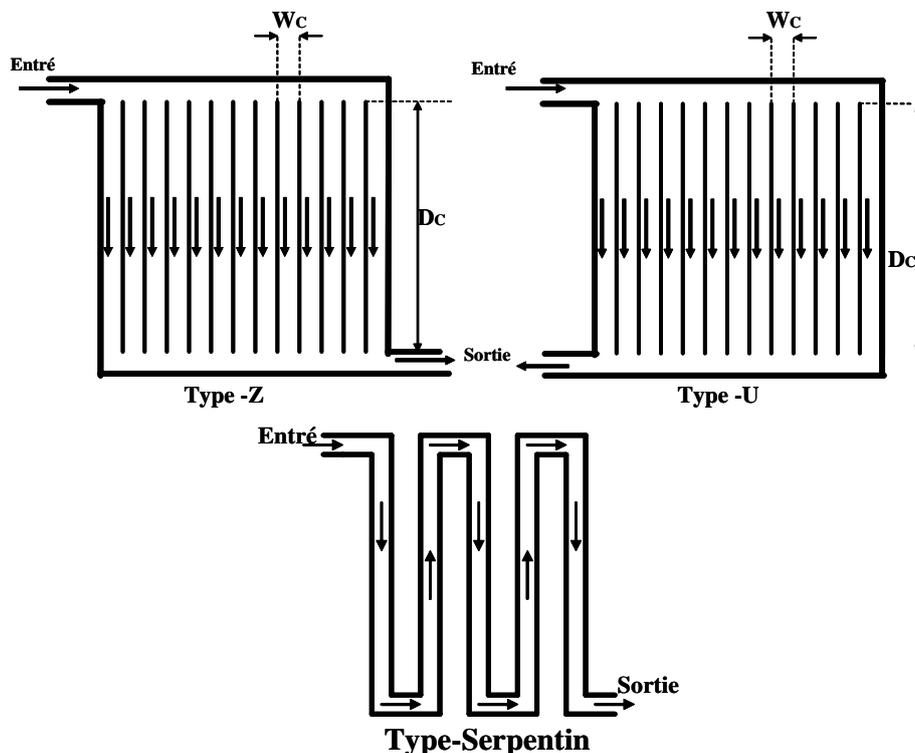


Figure II-11: Type de canaux dans une pile à combustible PEM



Figure II-12: Exemple de canaux en Z – Cellule ELECTROCHEM présente au LAPLACE

II.7.3. Proposition d'un modèle fluide en Bond Graphs

Dans le domaine fluide, les efforts sont les pressions des fluides P_{gaz} (en bars) et les flux sont les débits volumiques des gaz D_{gaz} ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

La Figure II-13 montre le modèle fluide proposé à ce jour.

Les phénomènes dissipatifs modélisés sont les pertes de charges dans les tuyaux extérieurs d'amenée (ou de sortie) des gaz, les pertes de charge dans les trous d'amenée et d'évacuation de gaz au niveau de chaque plaque bipolaire et les pertes dans les canaux. Des phénomènes de stockage sont également considérés pour chacun de ces éléments.

Les différents volumes occupés par le gaz sont représentés par des éléments C et les pertes de charge par des éléments RS qui sont connectés en parallèle (circuit RC pour chaque élément).

Le réservoir est ici idéalisé par une source d'effort contrôlée (MS_e).

Il est également possible de le modéliser par un élément C de très grosse capacité avec en parallèle un élément RS modélisant les pertes de charge dont il est le siège. Deux choix sont alors possibles pour la loi de l'élément : travailler soit à volume variable et à pression constante, soit à volume constant et à pression variable.

Il faut penser à multiplier (« faux » élément TF) le débit d'entrée (ou de sortie) du stack par le nombre de cellules.

Notons que la pression au sein du composant électrochimique s'exprime par :

$$P_3 = P \pm \Delta P_1 \pm \Delta P_2 \pm \Delta P_3 \quad (\text{II-30})$$

Avec « - » pour une pile à combustible, et « + » pour un électrolyseur.

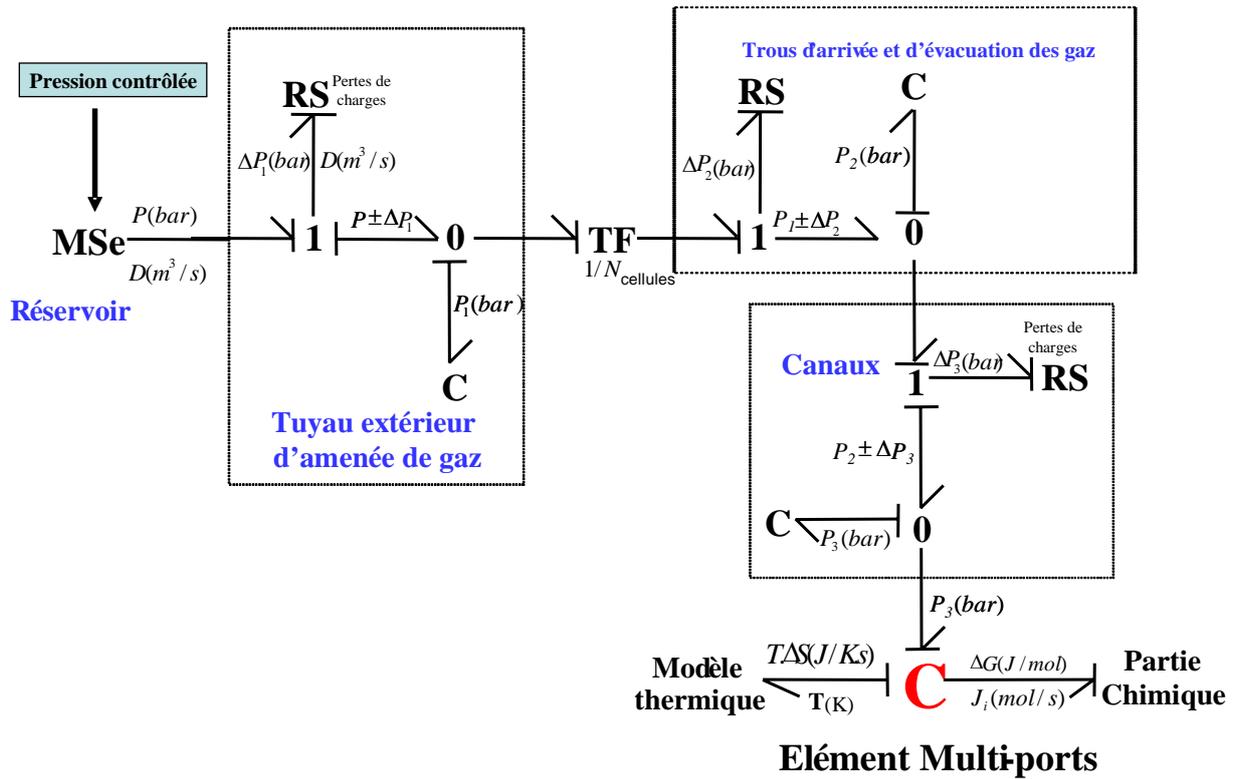


Figure II-13: Modèle fluidique proposé pour l'électrode d'une CME d'un stack pile à combustible PEM

Voyons à présent les lois régissant les différents éléments RS et C.

Résistance hydraulique d'un tuyau cylindrique :

Comme précédemment, nous considérons que l'écoulement du gaz est laminaire. La résistance hydraulique pour un canal cylindrique est donnée par la relation (II-29) que nous rappelons :

$$R_{hydraulique_tuyau} = 8\eta_{gaz} L_{tuyau} / (\pi D_{tuyau}^4) \quad (II-31)$$

Avec :

- L_{tuyau} : longueur du tuyau en [m].
- η_{gaz} : Viscosité du gaz en [Pa.s].
- D_{tuyau} : diamètre hydraulique du tuyau [m].

Résistance hydraulique équivalente des canaux :

Dans le cas des canaux, nous avons plusieurs « tuyaux » connectés en parallèle fluidiquement. En les supposant tous identiques, la résistance hydraulique totale sera donnée par :

$$R_{hydraulique_canaux} = \frac{R_{hydraulique_canal}}{N_{canaux}} = \frac{8\eta_{gaz} L_{canal} / (\pi D_{canal}^4)}{N_{canaux}} \quad (II-32)$$

Avec N_{canaux} le nombre de canaux en parallèle.

Capacité hydraulique d'un tuyau cylindrique :

Nous supposons que le gaz se comporte comme un gaz parfait :

$$P_{\text{tuyau}} V_{\text{tuyau}} = n_{\text{gaz}} RT_{\text{gaz}} \quad (\text{II-33})$$

Avec :

- P_{tuyau} : pression dans le canal en [Pa].
- V_{tuyau} : volume du canal en [m³].
- n_{gaz} : nombre de moles de gaz en [mol].
- T_{gaz} : température du gaz [K].

En raisonnant par analogie avec le domaine électrique, on peut définir une capacité hydraulique :

$$C_{\text{hydraulique_tuyau}} = \frac{n_{\text{gaz}}}{P_{\text{tuyau}}} = \frac{\int J_{\text{gaz}} dt}{P_{\text{tuyau}}} = \frac{V_{\text{tuyau}}}{RT_{\text{gaz}}} \quad (\text{II-34})$$

Avec J_{gaz} le débit molaire du gaz dans le tuyau.

Capacité hydraulique équivalente des canaux :

Les canaux étant connectés en parallèle fluidiquement et supposés tous identiques, la capacité hydraulique totale sera donnée par :

$$C_{\text{hydraulique_canaux}} = N_{\text{canaux}} C_{\text{hydraulique_canal}} = N_{\text{canaux}} \frac{V_{\text{canal}}}{RT_{\text{gaz}}} \quad (\text{II-35})$$

II.7.4 Exemple de paramétrisation du modèle fluidique

Nous avons obtenu par mesures les données géométriques (longueur, largeur et profondeur) d'une cellule d'un stack pile à combustible en possession du laboratoire LAPLACE (Figure II-12). Les canaux sont de type Z (Figure II-11).

Longueur d'un canal (m) - L_c	0.066
Largeur d'un canal (m) - W_c	0.002
Profondeur d'un canal (m) - D_c	0.002
Diamètre de chaque trou (m) - D_{Tr}	0.003
Profondeur de chaque trou (m) - L_{Tr}	0.025

Tableau II-2 : Données géométriques d'un canal et des trous d'amenée et d'évacuation du gaz

II.7.4.1. Paramétrisation du modèle des canaux d'alimentation en gaz

Les canaux sont ici à section carrée, mais nous les assimilerons à des canaux à section circulaire (cylindre équivalent).

Résistance hydraulique équivalente des canaux :

La résistance hydraulique totale est donnée par (II-32) :

$$R_{hydraulique_canaux} = \frac{R_{hydraulique_canaux}}{N_{canaux}} = \frac{8\eta_{gaz} L_{canal} / (\pi D_{canal}^4)}{N_{canaux}} \quad (\text{II-36})$$

Avec N_{canaux} le nombre total de canaux tous supposés identiques (23 canaux dans notre exemple).

Le diamètre du canal assimilé à un cylindre est donné par la formule suivante :

$$D_{canal} = \frac{2(DcWc)}{Dc + Wc} \quad (\text{II-37})$$

Il correspond à celui du disque de surface équivalente à celle de la section rectangulaire du canal.

Capacité hydraulique équivalente des canaux :

La capacité hydraulique totale sera donnée par (II-35) :

$$C_{hydraulique_canaux} = N_{canaux} C_{hydraulique_canal} = N_{canaux} \frac{V_{canal}}{RT_{gaz}} \quad (\text{II-38})$$

II.7.4.2. Paramétrisation du modèle des trous d'amenée et d'évacuation du gaz

Ces trous sont assimilables à de petits tuyaux cylindriques. Les grandeurs hydrauliques sont données par (II-31) et (II-34) en considérant que les deux tuyaux sont en série fluidiquement :

$$R_{hydraulique_2Trous} = 16\eta_{gaz} L_{Tr} / (\pi D_{Tr}^4) \quad (\text{II-39})$$

$$C_{hydraulique_2Trous} = \frac{1}{2} \frac{V_T}{RT_{gaz}} \quad (\text{II-40})$$

Avec L_{Tr} et D_{Tr} exprimés en mètres.

II.7.4.3. Paramétrisation du modèle des tuyaux extérieurs d'amenée du gaz

Nous considérons que les tuyaux extérieurs d'amenée du gaz sont assimilables à des tuyaux cylindriques. Les grandeurs hydrauliques sont données par (II-31) et (II-34) :

$$R_{hydraulique_tuyau} = 8\eta_{gaz} L_T / (\pi D_T^4) \quad (\text{II-41})$$

$$C_{hydraulique_tuyau} = \frac{V_T}{RT_{gaz}} \quad (\text{II-42})$$

Avec L_T et D_T exprimés en mètres.

II.7.5 Simulation du modèle fluide en Bond Graph

Ce modèle est exploitable pour étudier les influences des différents paramètres opératoires sur les pertes de charges et sur les performances globales de la pile à combustible.

Les conditions de simulation sont une pression de 2 Bars, et une température inférieure à 80°C (la pile à combustible fonctionne jusqu'à la température 80°C). Nous avons pris ces conditions parce que nous utilisons des paramètres d'un stack ELECTROCHEM de 200W qui avaient été identifiés précédemment au sein du laboratoire [SAISSET], [FONTES].

II.7.5.1 Influence du courant de source sur les pertes de charges

Nous avons simulé le modèle pour plusieurs valeurs de courant afin d'évaluer la sensibilité des pertes de charges au courant débité par la pile à combustible. Les conditions stoechiométriques sont satisfaites à chaque point, expliquant la linéarité des courbes. On obtient des pertes de charges beaucoup plus élevées côté cathode avec l'oxygène.

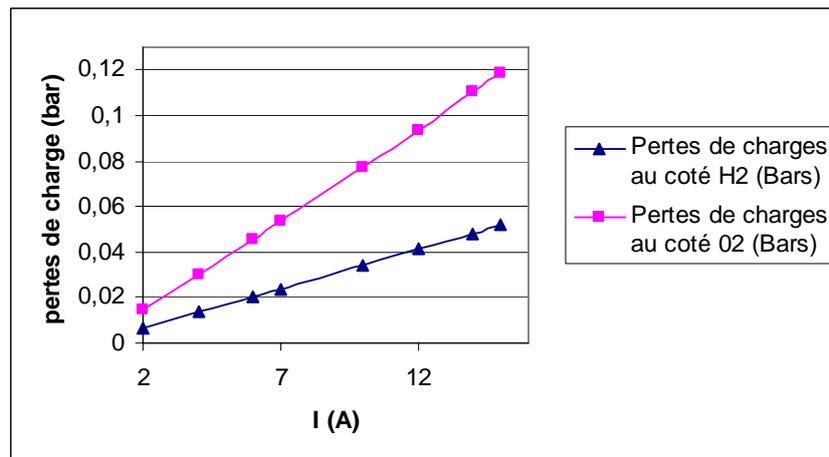


Figure II-14: Influence du courant débité sur les pertes de charge ($T = 65^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ bars}$)

II.7.5.2 Influence de la température sur les pertes de charges

Le modèle thermique est réduit ici à une source d'effort imposant la température souhaitée.

La **Figure II-15** montre l'influence de la température sur les pertes de charges à une certaine densité du courant (proche du nominal). Nous constatons que les pertes de charges augmentent très légèrement avec l'augmentation de la température de fonctionnement dans la pile à combustible, car la densité de gaz et la viscosité du gaz changent selon la température : du côté d'hydrogène $\Delta P_{H_2} = 2e^{-4} / ^{\circ}\text{C}$ et du côté d'oxygène $\Delta P_{O_2} = 6e^{-4} / ^{\circ}\text{C}$.

Généralement, nous pourrions considérer que les pertes de charges dans la pile de type PEM sont quasiment constantes parce que la plage de variation de température de fonctionnement est limitée.

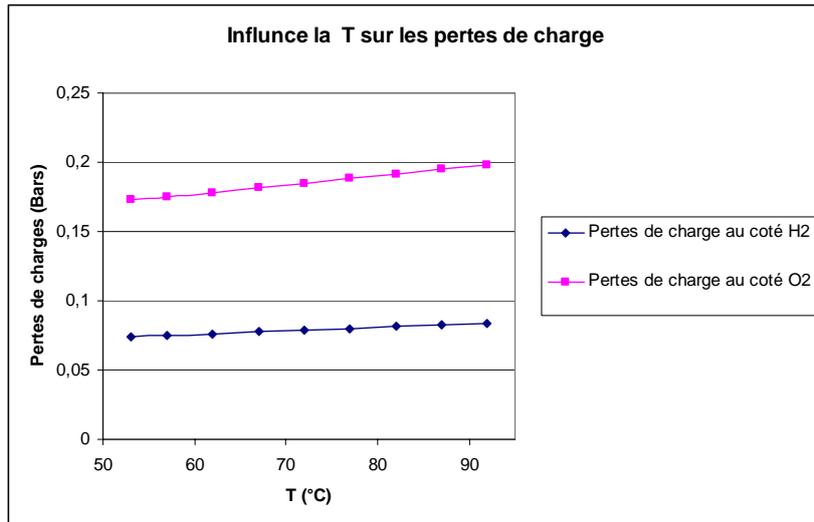


Figure II-15: Influence de la température sur les pertes de charge ($I = 15A$, $P = 2$ bars)

Pour un gaz, la viscosité dynamique augmente avec la température, l'opposé se produisant avec les liquides selon la loi de Sutherland. Pour un gaz, nous avons :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \sqrt{\frac{T}{T_0} \frac{1 + C/T_0}{1 + C/T}} \quad (\text{II-43})$$

Avec :

C : approximativement constant pour un gaz donné [CHASSAING].

T : La température moyenne au sein de la pile à combustible.

T_0 : La température initiale.

Nous constatons que le maximum de pertes de charges correspondra à la température la plus élevée et à la plus grande densité de courant. Rappelons que la chaleur provient de la pile elle-même. Alex [ALEX] a trouvé que la température est distribuée (non uniforme) dans les canaux et dans les zones où il n'y a pas de flux d'eau.

II.7.5.3 Influence de la pression sur les pertes de charges

Les performances de la pile à combustible vont s'améliorer avec l'augmentation de la pression de fonctionnement. La **Figure II-16** montre que les pertes de charges décroissent avec l'augmentation de la pression pour un même débit massique de fonctionnement sous température constante parce que la densité de gaz et le débit volumique dans les canaux varient avec la pression.

La **Figure II-16** montre que la relation entre les pertes de charges et la pression est non linéaire.

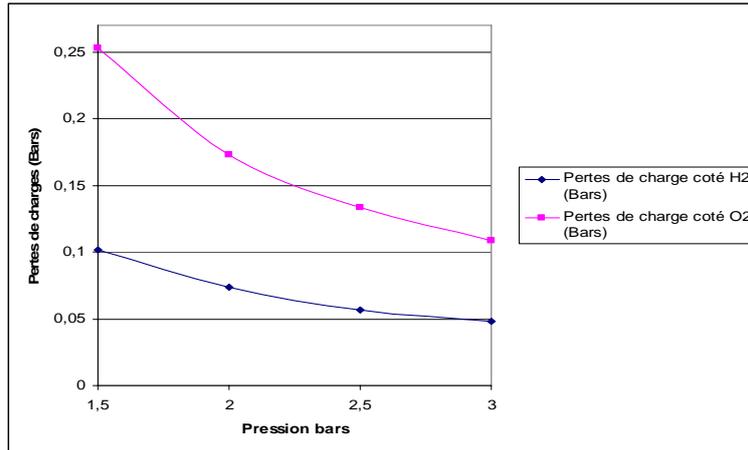


Figure II-16: Influence de la pression d'entrée sur les pertes de charges ($J = 0.3 \text{ A/cm}^2$, $T = 53^\circ\text{C}$)

Rappelons qu'il existe une relation indirecte entre la tension de stack et les pertes de charges, selon l'équation de Nernst.

II.7.5.4 Influence de la longueur du tuyau extérieur sur les pertes de charges

Jusqu'ici, nous avons considéré que la longueur du tuyau extérieur reliant le cœur de pile à combustible au réservoir de gaz était constante. Dans ce paragraphe, nous illustrons l'influence de la longueur du tuyau sur les pertes de charges avec une température, une pression et un courant constants (*Figure II-17*).

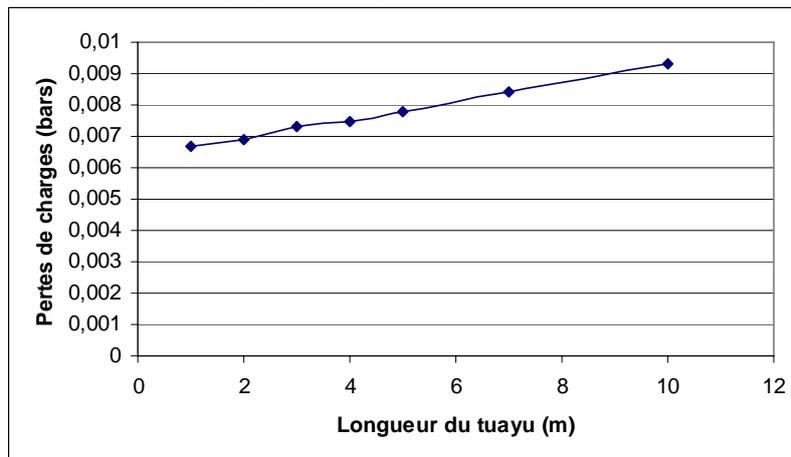


Figure II-17: Influence de la longueur du tuyau extérieur sur les pertes de charge ($T = 53^\circ\text{C}$, $I = 15\text{A}$, $P = 2 \text{ Bars}$)

Nous remarquons que les pertes de charges augmentent linéairement avec l'augmentation de la longueur du tuyau (selon la relation de calculer la résistance hydraulique). Mais, il n'y aura pas d'influence sur la tension du stack car cette variation est très petite.

II.7.5.5 Influence du diamètre du tuyau extérieur sur les pertes de charges

Nous illustrons à présent l'influence du diamètre du tuyau extérieur qui connecte la pile à combustible avec le réservoir de gaz. La *Figure II-18* montre que les pertes varient non linéairement en fonction du diamètre du tuyau. Plus le diamètre sera grand, plus les pertes de charge seront faibles.

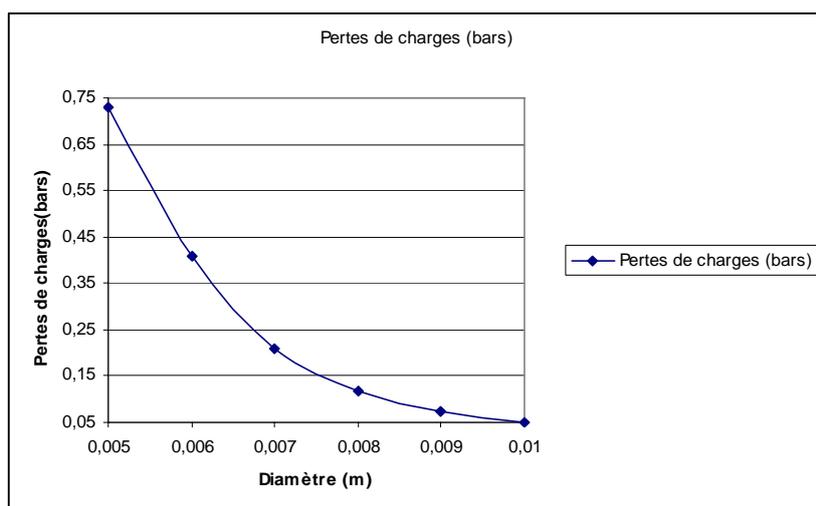


Figure II-18: Influence du diamètre du tuyau extérieur sur les pertes de charge
($T = 53^{\circ}\text{C}$, $I = 15\text{A}$, $P = 2\text{ Bars}$)

II.8 Conclusion

Nous avons postulé pour un modèle unifié de pile à combustible réversible. Phénomènes thermodynamiques, d'activation, de diffusions, ohmiques et thermiques ont été modélisés en considérant les aspects dynamiques. Soulignons que c'est grâce à la communauté des phénomènes physico-chimiques (donc les mêmes lois formelles) qui existent dans une pile à combustible et dans un électrolyseur que nous avons pu proposer ce modèle unifié.

Le modèle a été développé en Bond Graphs support performant de l'approche énergétique que nous avons suivie. Comme nous l'avons vu, ce formalisme est particulièrement adapté pour la modélisation multidisciplinaire. Ce formalisme unifié pour tous les domaines permet au lecteur de Bond Graphs (aguerri !?) de voir très rapidement les phénomènes de stockage et dissipatifs dans chaque domaine même s'il n'en est pas spécialiste. De même, les échanges et couplages énergétiques apparaissent clairement.

Nous avons vu que le découplage des phénomènes d'activation et de diffusion nous a conduits à deux lois pour les phénomènes de diffusion en fonction du signe du courant. Il n'a pas été possible d'obtenir une loi naturellement réversible comme celle de Butler-Volmer.

Notre discussion sur la symétrie des phénomènes suivant le fonctionnement en électrolyseur ou en pile à combustible a mis en exergue la faiblesse principale de notre modèle : la non modélisation de la dynamique d'inversion des gradients de concentrations lorsque l'on passe d'un mode à l'autre. Cet objectif reste ambitieux.

Nous avons conclu qu'à ce jour, notre modèle peut actuellement être utilisé :

- en fonctionnement pile à combustible seule
- en fonctionnement électrolyseur seul
- en fonctionnement réversible, mais en se plaçant dans le cas de dynamiques très lentes pour commuter d'un mode à l'autre.

A la fin du chapitre, des éléments ont été donnés pour aller, dans le futur, vers une prise en compte dans notre modèle des phénomènes hydrauliques négligés jusqu'à cette thèse. Ces

éléments restent cependant d'une part à consolider, notamment sur le plan expérimental, et d'autre part à enrichir.

L'architecture du modèle de pile à combustible réversible étant posée, il reste à identifier les paramètres des nombreuses lois utilisées. Un travail très important [SAISSET], [FONTES], [TURPIN] a déjà été mené au LAPLACE depuis 2000 sur la pile à combustible, même s'il reste toujours des points à approfondir. Cet état de fait n'est pas le même côté électrolyseur, et encore moins côté pile à combustible réversible. Des éléments vont être apportés dans le chapitre suivant via l'étude de petits dispositifs électrolyseurs et piles à combustible réversibles.

II.9 REFERENCES

- [ASTIER] ASTIER Stéphan, « Des machines à aimants permanents aux systèmes énergétiques autonomes systémiques, électricité et développement durable ». HDR. Soutenue le 09 Juillet 2003 à l'INP de Toulouse.
- [CNRS] http://energie.cnrs.ensma.fr/Rapport_activites_2002-2006/RAPPORT%20FINAL/PE%202.pdf
- [FONTES] G. FONTES, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques » thèse INP de Toulouse 2005.
- [FRIEDE] Modèle d'une pile à combustible PEM pour l'intégration dans un circuit électrique, W. FRIEDE, S. RAËL, B. DAVAT, EPF 2002, Montpellier.
- [KARIMIL] G. Karimi¹, J.J. Baschuk, X. Li. « Performance analysis and optimization of PEM fuel cell stacks using flow network approach » Journal of Power Sources 147 (2005) 162–177.
- [MAHAR1] S. Maharudrayya, S. Jayanti, A.P. Deshpande « Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cell stacks ». Journal of Power Sources 138 (2004) 1–13.
- [MAHAR2] S. Maharudrayya, S. Jayanti, A.P. Deshpande. « Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells ». Journal of Power Sources 144 (2005) 94–106.
- [PAYNTER] H. PAYNTER, « Analysis and design of engineering systems », MIT Press, (1961).
- [SAISSET] R. SAISSET, « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-ions, véhicule solaire », Thèse de l'INP Toulouse, Avril 2004.
- [TURPIN] C. TURPIN. « Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation et mise en œuvre dans des systèmes énergétiques » HDR INP-Toulouse 2008.
- [WAHDAME] B. WAHDAME, « Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences ». Thèse de l'université de Franche-Comté. Belfort 21 Novembre 2006.



Chapitre III

**Etudes expérimentales d'électrolyseurs PEM
et d'une pile à combustible réversible PEM.
Eléments de validation du modèle unifié
d'une pile à combustible réversible**



Etudes expérimentales d'électrolyseurs PEM et d'une pile à combustible réversible PEM. Eléments de validation du modèle unifié d'une pile à combustible réversible

III.1. Introduction	103
III.2. Types de caractérisations réalisées	104
III.2.1. Caractéristique quasi-statique tension-courant.....	104
III.2.2. Diagrammes d'impédance.....	104
III.2.3. Echelons de courant	105
III.2.4. Balayages en courant de basse fréquence et de grandes amplitudes.....	105
III.3. Analyse du comportement d'une monocellule électrolyseur PEM de 2W	106
III.3.1. Approche dynamique « petits signaux »	106
III.3.2. Approche en régime « quasi statique »	109
III.3.3. Cohérence des deux approches (quasi statique et petits signaux).....	112
III.4. Analyse du comportement d'un stack électrolyseur PEM de 50W.....	112
III.4.1. Approche dynamique « petits signaux »	112
III.4.2. Approche en régime « quasi statique »	114
III.4.3. Balayage en courant à basse fréquence	114
III.5 Analyse du comportement d'une pile à combustible réversible PEM de 2W	115
III.5.1. Approche dynamique « petits signaux »	115
III.5.2. Approche en régime quasi statique	120
III.5.2.1. Courbe tension-courant en mode électrolyseur.....	120
III.5.2.2. Courbe tension-courant en mode pile à combustible	121
III.5.2.3. Courbe tension-courant aller/retour en régime quasi statique pour les deux modes de fonctionnement.....	122
III.5.3. Comportement d'une pile à combustible PEM réversible lors de changements rapides de modes de fonctionnement	123
III.5.3.1. Réponses dynamiques de la tension d'une cellule PEM réversible à des créneaux de courant.....	123
III.5.3.2. Réponses dynamiques de la tension d'une cellule PEM réversible à des créneaux de courant avec des phases de repos	125
III.5.4. Balayages sinusoïdaux en courant de basses fréquences et de fortes amplitudes..	127
III.5.5. Balayages triangulaires en courant de basses fréquences et de fortes amplitudes .	128
III.6. Conclusion	129
III.7. REFERENCES	131



III.1. Introduction

Le modèle unifié de pile à combustible réversible proposé au chapitre II a déjà été bien éprouvé et validé dans son fonctionnement en pile à combustible dans les travaux précédents menés au LAPLACE [TURPIN], [FONTES], [SAISSET]. C'est pourquoi nous nous sommes attachés dans nos travaux expérimentaux à le tester d'une part en fonctionnement électrolyseur et d'autre part en fonctionnement pile à combustible réversible.

Nous n'avons pu avoir accès qu'à des composants commerciaux (H-TEC) H2/O2 de faibles puissances, fonctionnant à pression atmosphérique et avec une surface géométrique estimée à 16cm² (Figure III-1) :

- Un stack électrolyseur PEM d'une puissance de 50W (7 cellules connectées en série).
- Un stack électrolyseur PEM d'une puissance de 15W (3 cellules connectées en série).
- Une monocellule électrolyseur PEM d'une puissance de 2W.
- Une monocellule pile à combustible réversible PEM. Sa puissance est de 2W en mode électrolyseur et de 0.6W en mode pile à combustible, montrant déjà une dissymétrie forte entre les caractéristiques des deux modes.



(a) Monocellule pile à combustible réversible H-TEC en test.



(b) Stack électrolyseur 50W – H-TEC.

Figure III-1 : Composants testés

Ces composants étant peut-être spécifiques, déjà par leur fonctionnement à pression atmosphérique, nous resterons prudents quant au caractère général des résultats obtenus. Dans la suite, nous ne présenterons que les résultats obtenus pour la monocellule électrolyseur PEM de 2W, le stack électrolyseur PEM de 50W et ceux obtenus pour la monocellule pile à combustible réversible PEM de 2W.

La méthodologie de paramétrisation des modèles a jusqu'ici toujours reposé au LAPLACE sur des essais expérimentaux. L'architecture du modèle est (en principe) figée, ainsi que les lois constitutives. En revanche, les paramètres de ces lois sont systématiquement déterminés pour chaque composant que l'on souhaite modéliser à partir d'essais expérimentaux sur ce composant. C'est ensuite en croisant plusieurs caractérisations que tous les paramètres sont déterminés.

III.2. Types de caractérisations réalisées

Quatre types de caractérisation ont été réalisés sur les composants précédemment présentés, tous à courant imposé :

- Tracé à la main de la caractéristique tension-courant en régime quasi-statique
- Tracé de diagrammes d'impédance par spectroscopie d'impédance.
- Réponses en tension à des échelons/ créneaux de courant
- Balayages en courant de basse fréquence et de grandes amplitudes (spécificité du LAPLACE [TURPIN]).

III.2.1. Caractéristique quasi-statique tension-courant

La caractérisation d'un composant électrochimique par sa caractéristique tension-courant (encore appelée « courbe de polarisation ») est la méthode de caractérisation la plus classique et la plus utilisée (par exemple [BUSQUET]).

Il s'agit d'imposer un courant continu via une charge active, d'attendre le régime permanent ou quasi-permanent et de relever la tension atteinte. En imposant plusieurs courants continus, on obtient la caractéristique souhaitée.

La difficulté est toujours le temps d'attente après chaque nouveau courant pour le relevé de la tension. Compte tenu de l'absence de contrôle des paramètres de fonctionnement (principalement la température, dans une moindre mesure la pression) des composants testés, il est très difficile (voire impossible) d'obtenir le régime permanent. Nous nous sommes donc fixés de travailler avec des temps de mesures les plus identiques possibles entre deux mesures.

Ces mesures peuvent également être obtenues soit dans le sens croissant des courants (du courant nul au courant nominal), soit dans le sens décroissant des courants (du courant nominal au courant nul).

III.2.2. Diagrammes d'impédance

Les phénomènes mis en jeu étant généralement fortement non linéaires, le principe de la spectroscopie d'impédance est de réaliser des excitations autour d'un point de fonctionnement. Ces études sont souvent dites « études petits signaux » car l'amplitude de l'excitation autour du point de fonctionnement est faible afin de garantir un comportement linéaire du système étudié.

Dans notre cas, après s'être placé autour d'un point de fonctionnement (I_{DC} , V_{DC}), nous effectuons une petite excitation en courant ($I = I_{max} \sin(\omega t)$) (quelques pourcents de I_{DC}) de type sinusoïdale en faisant varier la fréquence de cette excitation sur une gamme allant de la

dizaine de hertz à quelques dizaines de kilohertz (Figure III-2). Dans ces conditions, le système est supposé linéaire. Nous mesurons alors la réponse sinusoïdale en tension ($V = V_{\max} \sin(\omega t - \varphi)$) afin d'en déduire l'impédance du composant électrochimique pour ce point de fonctionnement. Le résultat de la spectroscopie d'impédance peut se représenter sur un diagramme de Bode ou sur un diagramme de Nyquist.

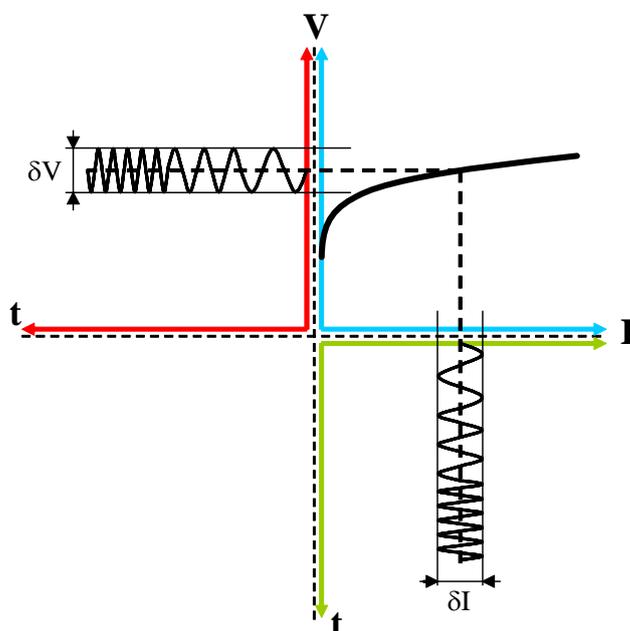


Figure III-2 : Principe de la spectroscopie d'impédance (convention récepteur)

III.2.3. Echelons de courant

Le principe de cette méthode consiste à faire varier instantanément le courant d'une intensité I_1 vers une intensité I_2 , et d'enregistrer la réponse en tension du composant électrochimique testé. L'interruption de courant est un échelon particulier qui aboutit à un courant nul.

Nous avons également réalisé des échelons de manière répétitive. Nous parlerons alors de créneaux de courant.

III.2.4. Balayages en courant de basse fréquence et de grandes amplitudes

Cette caractérisation est une spécificité du LAPLACE [TURPIN].

Cette méthode de caractérisation vise :

- Soit à obtenir un tracé automatique de la courbe tension-courant en se rapprochant du régime permanent (très basse fréquence de balayage).
- Soit à caractériser le composant en dynamique (basses fréquences de balayages) sur sa plage de fonctionnement nominale par l'analyse des phénomènes hystérétiques qui se manifestent plus ou moins fortement selon la fréquence de balayage.

A conditions opératoires (pression, température, hydratation...) les plus maîtrisées et stables possibles, il s'agit ainsi de balayer automatiquement et périodiquement la plage de courant désirée à une fréquence plutôt très basse de quelques mHz. Durant ces travaux, nous avons réalisé des balayages en courant sinusoïdal et triangle.

III.3. Analyse du comportement d'une monocellule électrolyseur PEM de 2W

Pendant le fonctionnement de l'électrolyseur, l'hydrogène est stocké dans un réservoir sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et l'oxygène est libéré dans l'air. Un réservoir d'eau alimente l'électrolyseur. La température de fonctionnement de la monocellule n'est pas contrôlée.

III.3.1. Approche dynamique « petits signaux »

Le montage de la Figure III-3 permet d'obtenir la mesure expérimentale de l'impédance de l'électrolyseur autour du point de fonctionnement choisi (courant imposé). Outre naturellement l'électrolyseur à caractériser, il comporte :

- Un générateur de tension qui va apporter l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement du montage.
- Une charge active avec des performances dynamiques élevées (bande passante élevée) permettant d'imposer le courant à l'électrolyseur.
- Un shunt de courant (mesure de courant utilisée pour la régulation de la charge active).
- Une pince à effet hall pour une mesure isolée du courant traversant la cellule.
- Une mesure directe par câble coaxial de la tension délivrée par la cellule.
- Un analyseur de fonctions de transfert qui va effectuer la spectroscopie d'impédance.

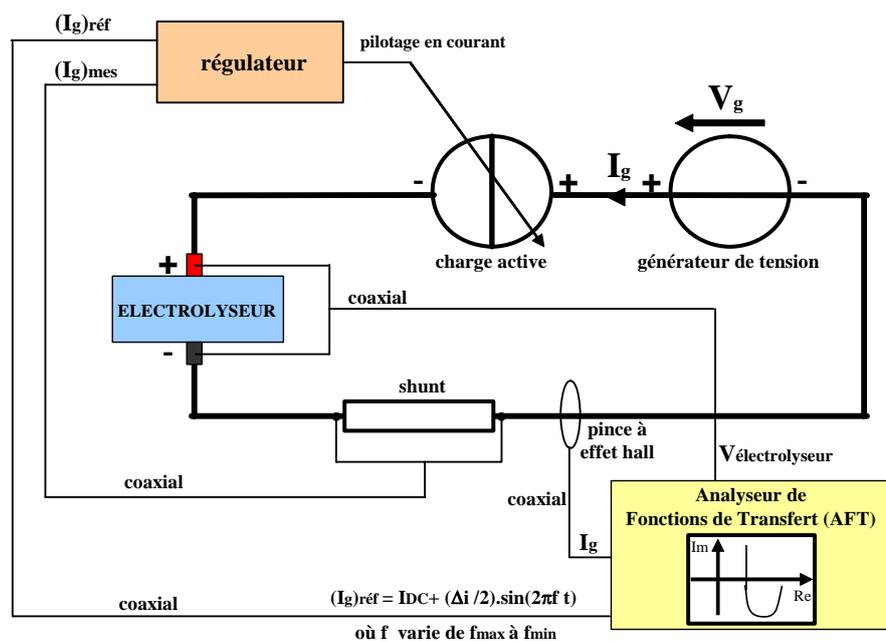


Figure III-3 : Montage expérimental pour la spectroscopie d'impédance

Les essais suivants ont été réalisés :

- Points de fonctionnement caractérisés : 400mA, 600mA et 800mA avec une ondulation crête à crête de 10%.
- Gamme de fréquences balayées pour chaque point de fonctionnement caractérisé : de 20kHz à 100Hz. Notre objectif ici n'étant pas d'étudier le comportement dynamique des phénomènes de diffusion, la fréquence minimale est assez élevée.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-4. Si nous observons seulement pour le moment les résultats expérimentaux, nous constatons les points suivants :

- plus on descend vers les basses fréquences, plus l'électrolyseur a un comportement légèrement non stable. A notre sens, cela n'est pas général, mais dû principalement au contrôle fluidique très limité de l'électrolyseur testé.
- les phénomènes de diffusion se manifestent à des fréquences que nous n'attendions pas et semblent être plus marqués pour les plus petites valeurs de courant. Nous avons tenté de descendre plus bas en fréquence pour aller plus loin dans la caractérisation de ces phénomènes, mais les mesures étaient très bruitées et peu exploitables.
- les diamètres des « cercles » observés diminuent avec l'augmentation du courant ; ce qui plaide pour des « cercles » liés aux phénomènes d'activation. Rappelons en effet que théoriquement le diamètre d'un cercle d'activation est inversement proportionnel au courant :

$$R_{act} = \frac{RT}{\alpha 2F} \frac{1}{I_{DC}} \quad \text{(III-1)}$$

- à haute fréquence, l'effet de la porosité se manifeste clairement : nous ne suivons plus des cercles.
- tous les cercles convergent vers les hautes fréquences pour les points testés : c'est logique au regard du comportement inducto-résistif attendu à hautes fréquences pour l'électrolyseur. D'une part, cela va dans le sens de conforter l'hypothèse de tests sous température constante. D'autre part, la dépendance au courant (et donc indirectement à l'hydratation de la membrane) de la résistance électrique de l'électrolyseur est non mesurable dans notre cas.
- il est nécessaire de prendre en compte dans le modèle un phénomène inductif (aussi petit soit-il) qui accompagne toute conduction électronique.

Nous avons modélisé cette impédance en ne considérant donc pas les phénomènes de diffusion rapides par une formulation à nombre non entier pour bien représenter la porosité de la double couche électrochimique :

$$Z(\omega) = \frac{R_{act}}{(1 + jR_{act} C_{dc} \omega)^n} + R_{elec} + jL_{elec} \omega \quad \text{(III-2)}$$

Pour chaque essai, une identification des paramètres a été réalisée et est présentée dans le Tableau III-2. L'identification des paramètres a été effectuée par la méthode des moindres carrés. Si l'on ne considère pas les basses fréquences, le modèle formulé est plutôt bien adapté.

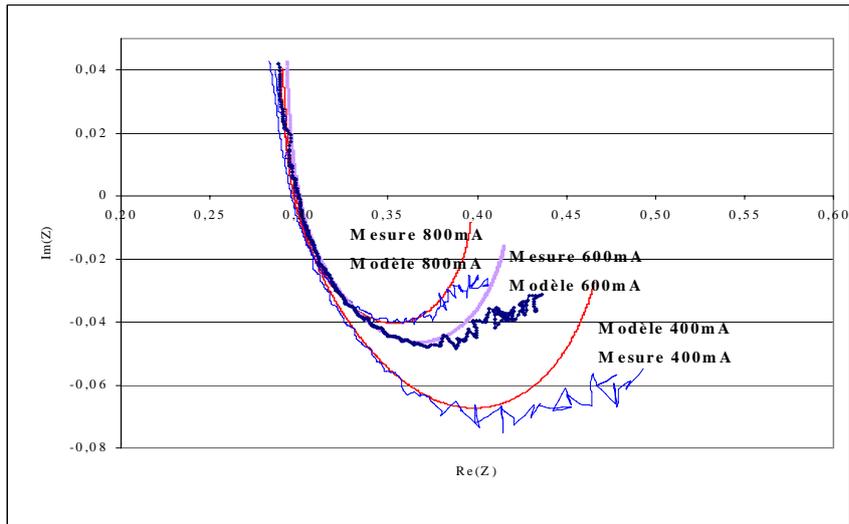


Figure III-4 : Comparaison modèle/expérience pour trois spectres d'impédance (400mA, 600mA et 800mA)

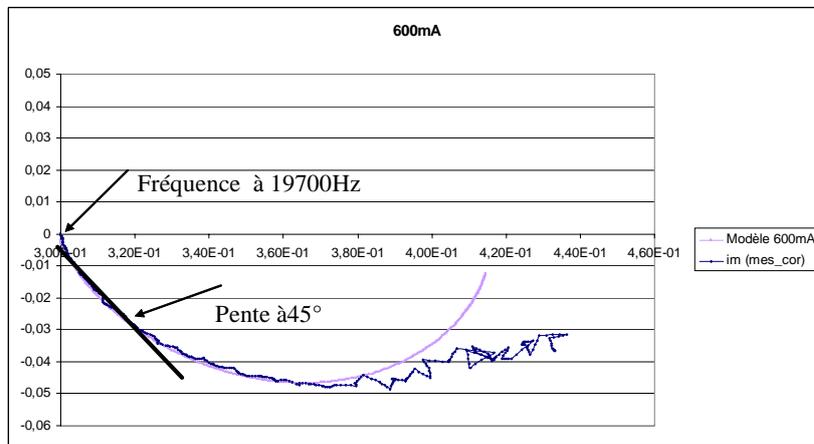


Figure III-5 : Effet de la porosité des électrodes ($I_{dc} = 600\text{mA}$)

Point de fonctionnement I_{Dc} (mA)	400	600	800
Fréquence de départ (kHz)	51	51	51
Fréquence d'intersection (Hz)	20300	19700	18500
Fréquence de coupure (Hz)	629	1270	1370
Fréquence d'arrêt (Hz)	100	100	100

Tableau III-1 : Quelques fréquences typiques pour les spectres d'impédance obtenus

Point de fonctionnement I_{DC} (mA)	400	600	800	Moyenne
R_{act} (Ω)	0.192	0.133	0.117	0.148
$R_{act} I_{DC}$ (V)	0.0768	0.08	0.0941	0.0836
$\alpha = \frac{R \times T}{2F \times R_{act} \times I_{DC}}$	0.18	0.176	0.15	0.168
C_{dc} (mF)	2.52	2.23	1.98	2.24
n (imposé)	0.5	0.5	0.5	0.5
L_{elec} (H)	$1.60 \cdot 10^{-7}$	$1.58 \cdot 10^{-7}$	$1.57 \cdot 10^{-7}$	$1.58 \cdot 10^{-7}$
R_{elec} (Ω)	0.2799	0.2819	0.2799	0.2806

Tableau III-2 : Paramètres identifiés du modèle d'impédance pour une monocellule électrolyseur ($T= 53^{\circ}C$)

Analysons maintenant les résultats numériques des identifications des paramètres du modèle présentés dans le Tableau III-2 :

- La résistance d'électrolyte R_{elec} reste quasiment constante à la valeur de $0,28\Omega$ pour les trois points de fonctionnement. Cela s'explique vraisemblablement par le fait que l'électrode positive est constamment noyée par l'eau qui va être décomposée. Cette valeur est anormalement élevée : on s'attend à trouver autour de $20m\Omega$ - $30m\Omega$ soit 10 fois moins. Plusieurs explications peuvent être avancées : soit l'hydratation est très faible (λ proche de 1 !), ce qui semble peu probable ; soit la surface réellement active S_{act} est bien moindre (proche de $1cm^2$!) que la surface géométrique ($16cm^2$) ; soit une combinaison des deux possibilités (ex : $\lambda=4$ et $S_{act}=4cm^2$), mais encore une fois les valeurs faibles de λ nous semblent peu probables.
- La valeur du condensateur de double couche C_{dc} diminue avec l'augmentation du courant. La diffusion vient sans doute perturber le résultat. Là encore, les valeurs trouvées sont anormalement basses ($140\mu F/cm^2$!) : on s'attend à trouver au moins quelques millifarads par cm^2 . Ce qui plaide une nouvelle fois pour une faible surface active : avec $S_{act}=1cm^2$ par exemple, on a $2.2mF/cm^2$.
- Le produit $R_{act} I_{DC}$ est quasiment constant comme attendu (R_{act} diminue bien inversement proportionnellement avec le courant). La diffusion vient sans doute perturber le résultat. Mais, là aussi, les valeurs sont plus élevées que prévues, au moins dans un rapport deux. Encore une fois, cela va dans le sens où la surface réellement active est bien plus faible que la surface géométrique.
- La valeur de l'inductance série L_{elec} est très stable et moins faible qu'attendu (10^{-9}).
- La puissance non entière de 0.5 modélise bien la porosité de la double couche électrochimique [BULTEL]. La Figure III-5 illustre la pente de 45° sur le diagramme de Nyquist orthonormé.

Cette analyse nous conduit à conclure qu'au moins pour ces essais, la surface réellement active de monocellule électrolyseur était faible, en tout cas, bien plus que sa surface géométrique de $16cm^2$.

III.3.2. Approche en régime « quasi statique »

Nous utilisons le montage précédent en remplaçant l'analyseur de fonction de transfert (AFT) par un oscilloscope pour visualiser les grandeurs nécessaires comme le montre la Figure III-6.

La charge active permet d'imposer le courant continu souhaité à l'électrolyseur par une variation de sa consigne.

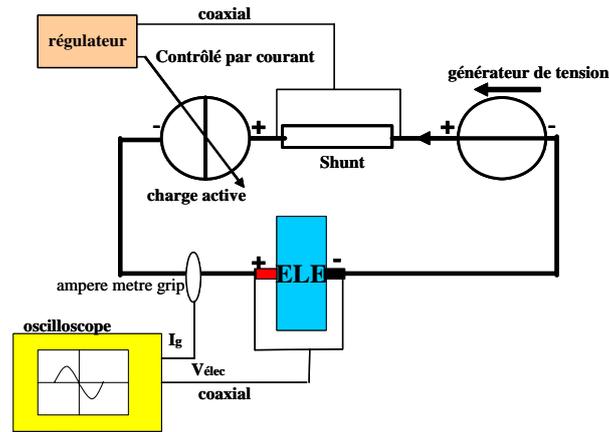


Figure III-6 : Montage expérimental pour la mesure en régime quasi statique

Dans un premier temps, nous avons relevé les points (tension et courant) après une stabilisation de la tension suite à un changement de la consigne de courant. La mesure n'a été déclenchée que s'il n'y avait pas de variation de la tension pendant 30 secondes. Les résultats sont présentés sur la Figure III-7.

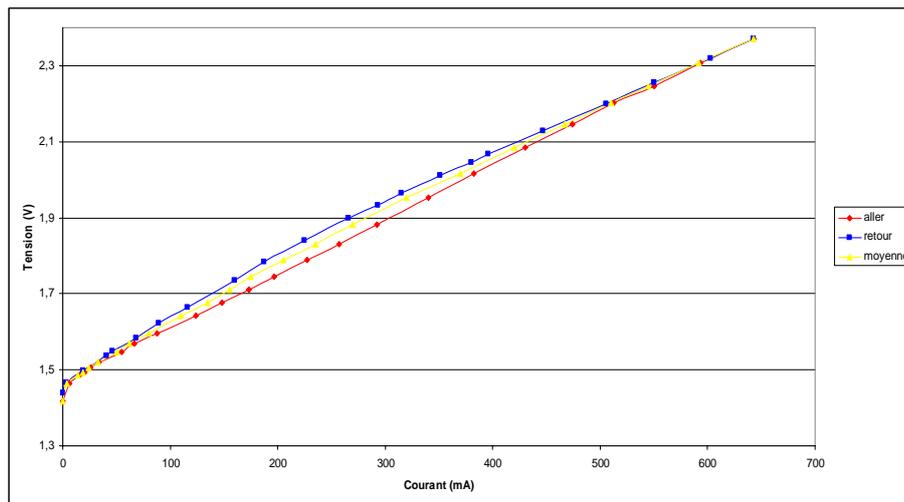


Figure III-7 : Courbe tension-courant en quasi statique aller/retour pour une monocellule électrolyseur PEM ($T= 53^{\circ}\text{C}$)

Nous remarquons une hystérésis entre les relevés de courant nul à courant nominal (aller) et ceux de courant nominal à courant nul (retour). La courbe aller est meilleure, elle demande moins d'énergie que la courbe de retour. Pour une pile à combustible, l'inverse est en général constaté. Une explication peut être qu'en allant vers les densités de courant élevées, de plus en plus d'eau est consommée, pénalisant le retour notamment sur les performances de la membrane.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué des relevés avec des mesures effectuées après 20 secondes, 1 minute et 2 minutes à la suite de tout changement de point de fonctionnement (sans forcément attendre la stabilisation). Les résultats sont proposés sur la Figure III-8.

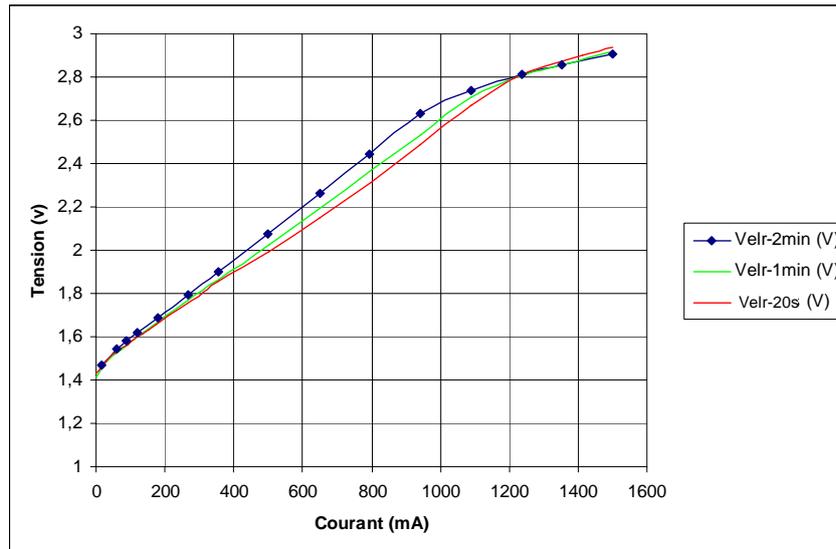


Figure III-8 : Courbe tension-courant pour plusieurs durées de mesures pour une monocellule électrolyseur PEM ($T= 53^{\circ}C$)

Nous remarquons que plus le temps entre les relevés est faible et plus nous nous éloignons du régime quasi-statique. Les courbes de polarisations montrent une allure linéaire pour une valeur de courant en dessous de 1000mA. Mais ce n'est plus le cas pour les courants supérieurs à 1000mA (fortes densités de courant).

Nous constatons que toutes les courbes passent par le même point singulier à 1200mA. Une forte diminution de pente peut être constatée au-delà de ce point (et même avant pour la courbe bleue). Cela ressemble à un effet de saturation. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène. Est-ce un comportement spécifique lié à la technologie utilisée pour cette monocellule ? Dans la suite, nous travaillerons seulement sur la première partie « linéaire » de la courbe de polarisation.

En supposant que les phénomènes de diffusion se comportaient de façon linéaire au regard de l'allure de la courbe de polarisation (courbe bleue de la Figure III-8), nous avons utilisé le modèle suivant ($I \gg I_0$):

$$U_{ELIZ} = E_{rev} + \frac{RT}{\alpha 2F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) + (R_{diff} + R_{elec}) \cdot I = E_{rev} + \frac{RT}{\alpha 2F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) + R \cdot I \quad \text{(III-3)}$$

Il y a une infinité de solutions pour cette identification, notamment pour α et I_0 . Afin d'assurer la cohérence entre les spectres d'impédance et la courbe en régime quasi statique, nous avons imposé α à 0.167 déterminé à partir des spectroscopies d'impédance précédentes (cf. tableau III-2).

Le Tableau III-1 montre les paramètres qui ont été identifiés en régime quasi statique à température considérée comme constante et à pression atmosphérique pour la monocellule électrolyseur PEM caractérisée.

E_{rev} (V)	α	I_0 (mA)	R (Ω)
1.21	0.167	4	0.97

Tableau III-3 : Identification des paramètres à $T = 53^\circ\text{C}$ Pour une monocellule électrolyseur PEM

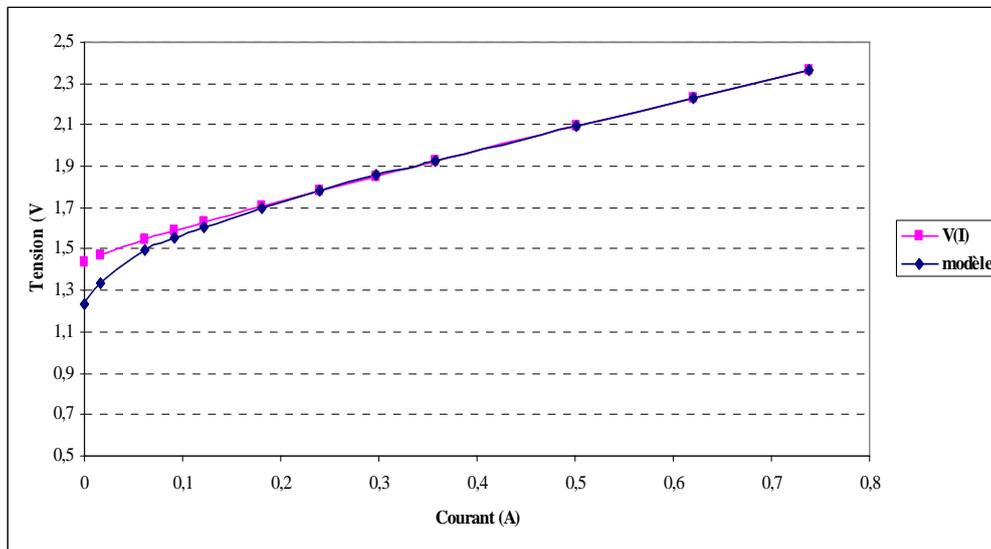


Figure III-9 : Comparaison de la courbe expérimentale et de celle du modèle ($T=53^\circ\text{C}$)

III.3.3. Cohérence des deux approches (quasi statique et petits signaux)

En comparant les paramètres identifiés via la spectroscopie d'impédance (Tableau III-2) et les paramètres identifiés via la courbe de polarisation (Tableau III-3), nous constatons qu'il est vraiment pertinent de croiser les deux approches car nous mettons en évidence que la résistance déduite du modèle quasi-statique n'est pas seulement le reflet de la résistance électrique. La résistance totale qui est identifiée en quasi statique inclue la résistance ohmique et la résistance de diffusion :

$$R_{diffo} = R - R_{elec} = 0.97 - 0.28 = 0.69\Omega \quad (\text{III-4})$$

Ce qui confirme la nécessité de prendre en compte les phénomènes de diffusion qui constituent une part très importante, dans cet exemple, des pertes totales.

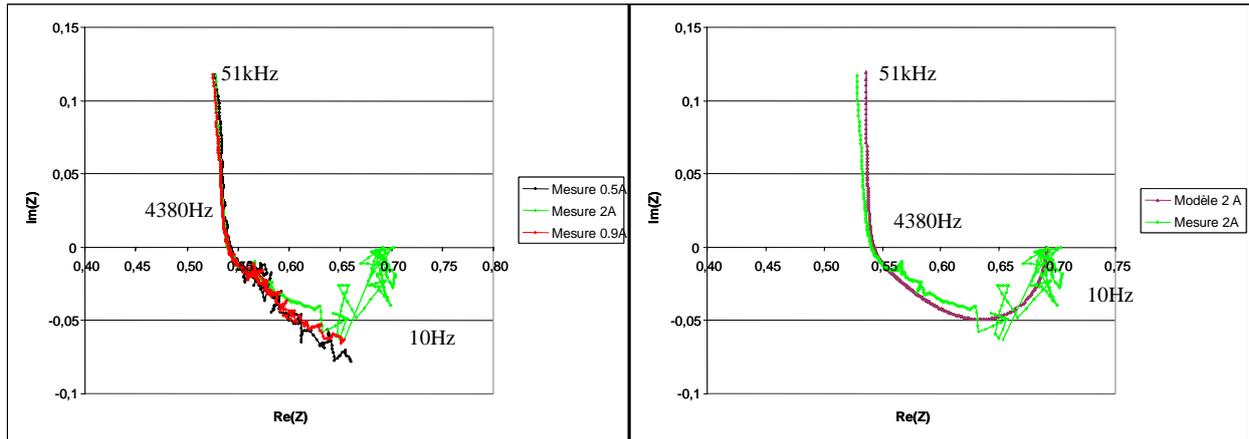
III.4. Analyse du comportement d'un stack électrolyseur PEM de 50W

Ayant adopté la même démarche que précédemment, les résultats sont directement donnés et commentés.

III.4.1. Approche dynamique « petits signaux »

Les spectres d'impédance sont ici limités volontairement aux « hautes fréquences » ($>10\text{Hz}$) car nous avons connu des problèmes de stabilité aux plus basses fréquences.

De ce fait, les cercles d'activation pour les plus faibles courants explorés (0.5A et 0.9A) n'ont pas été suffisamment décrits pour obtenir des paramètres pertinents (une infinité de solutions est possible) pour le modèle d'impédance complet. Mais, nous avons pu exploiter ces trois diagrammes d'impédance pour les mesures de la résistance électrique pour les trois courants.



a) Mesures de spectres d'impédance pour (0.5A, 0.9A et 2A) b) Modèle/expérience pour 2A

Figure III- 10 : Comparaison modèle/expérience pour trois spectres d'impédance (0.5A, 0.9A et 2A) pour le stack électrolyseur de 7 cellules

Quant à la mesure à 2A, même si elle est très chahutée, elle contient suffisamment d'informations pour être exploitée. Nous avons fait l'hypothèse que les phénomènes de diffusion étaient négligeables (« cercle » d'activation pure). Les résultats pour la cellule moyenne équivalente (CME) sont présentés dans le tableau (III- 4).

Point de fonctionnement I_{DC} (A)	0.5	0.9	2	Moyenne
R_{act} (Ω)	-	-	0.02257	0.02257
$R_{act} \times I_{DC}$ (V)	-	-	0.0451	0.0451
$\alpha = \frac{R \times T}{2F \times R_{act} \times I_{DC}}$	-	-	0.31	0.31
C_{dc} (mF)	-	-	1232	1232
n (imposé)	-	-	0.4	0.4
L_{elec} (H)	5.414E ⁻⁸	5.429E ⁻⁸	5.429E ⁻⁸	5.4238E ⁻⁸
R_{elec} (Ω)	0.0767	0.0767	0.076	0.07647

Tableau III-4 : Paramètres identifiés du modèle d'impédance de la cellule moyenne équivalente pour un stack électrolyseur de 7 cellules ($T= 53^{\circ}C$)

Nous constatons que la résistance d'électrolyte est indépendante du courant dans notre cas.

III.4.2. Approche en régime « quasi statique »

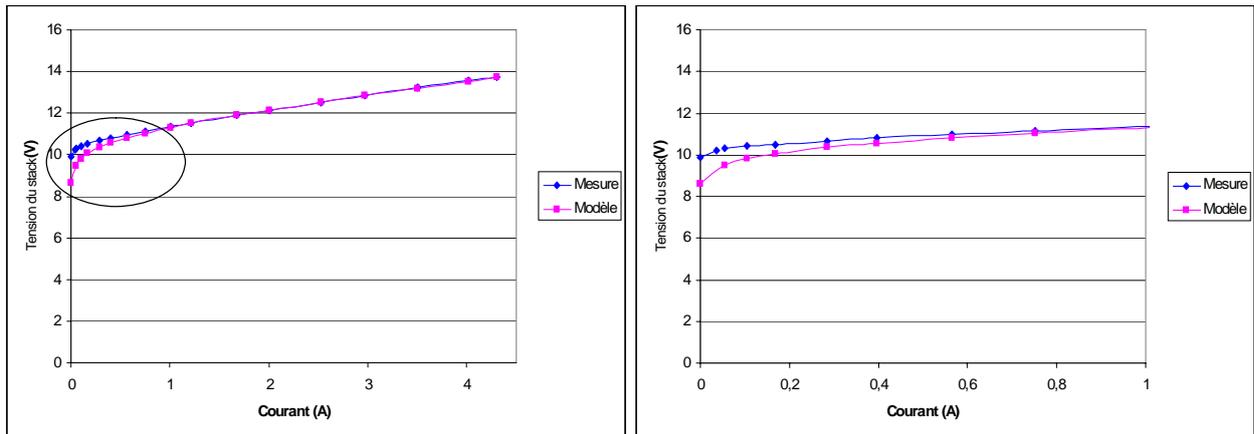


Figure III- 11 : Comportement du modèle en régime quasi statique à $T= 53^{\circ}\text{C}$ et $P = 1 \text{ bar}$

Les paramètres identifiés pour la CME du stack électrolyseur de 7 cellules sont présentés dans le tableau III- 5. Face à l’infinité de solution pour les paramètres d’activation, nous avons fixé le coefficient de transfert α à 0.31, valeur issue des spectres d’impédance (cf. tableau III-4).

E_{rev} (V)	α	I_0 (A)	R (Ω)
1.21	0.31	$5 \cdot 10^{-4}$	0.08

Tableau III-5 : Identification des paramètres à $T = 53^{\circ}\text{C}$ pour un stack électrolyseur PEM

Nous constatons alors que la résistance de diffusion obtenue est très faible, notamment vis-à-vis de la monocellule électrolyseur précédemment étudiée :

$$R_{\text{diff}} = R - R_{\text{elec}} = 3.5\text{m}\Omega$$

Ce qui est tout à fait cohérent avec l’hypothèse faite dans le paragraphe précédent pour le modèle d’impédance où nous avons considéré qu’à 2A, nous n’avions qu’un cercle d’activation.

III.4.3. Balayage en courant à basse fréquence

Nous avons effectué des balayages sinusoïdaux expérimentaux à plusieurs basses fréquences (1mHz, 10mHz et 15mHz) sur le stack d’électrolyseur 50W pour observer son comportement.

Sur la Figure III-12 sont tracées deux périodes du balayage en courant sinusoïdal à 1mHz. Nous constatons que la tension du stack diminue pendant la deuxième période. Cela s’explique par le fait que le régime permanent n’est pas encore atteint pour cette excitation à très basse fréquence. Nous pouvons en revanche observer que cette courbe tend progressivement vers le régime permanent qui a été atteint pour les fréquences de balayage de 10mHz et 15mHz.

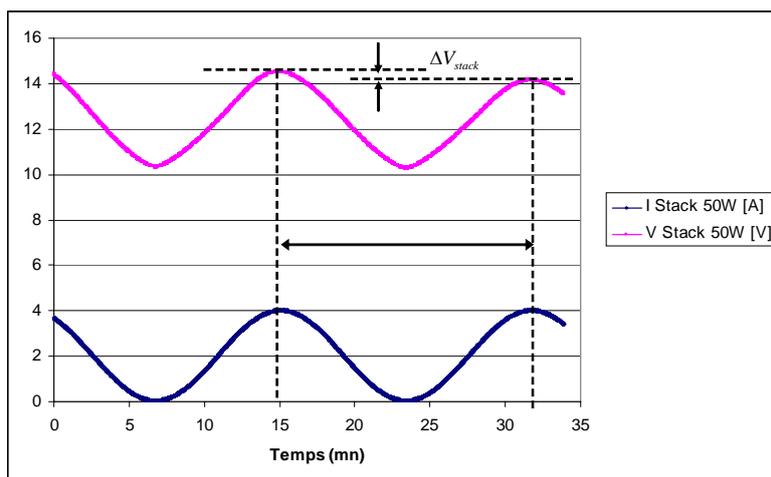


Figure III-12 : Balayage en courant sinusoïdal à fréquence 1mHz

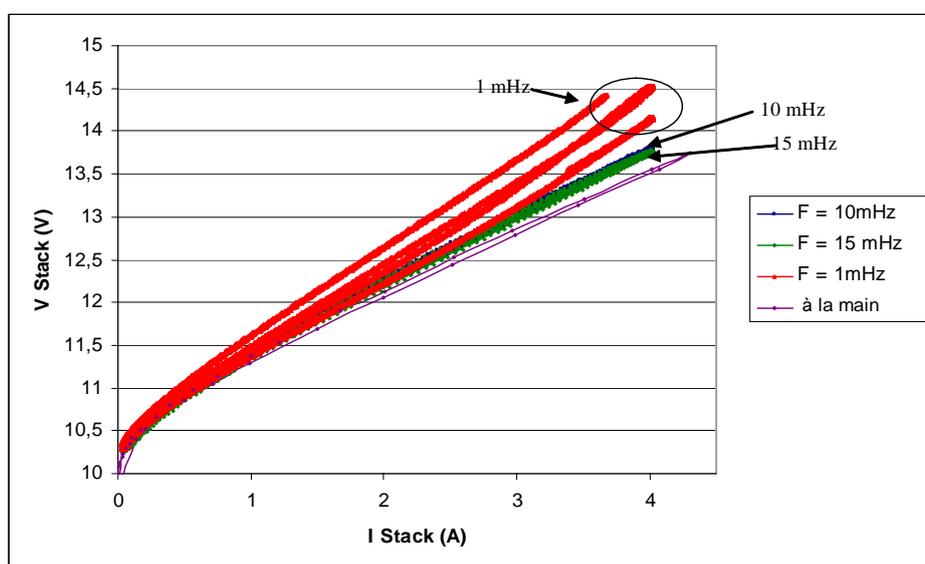


Figure III-13 : Balayages en courant sinusoïdal à trois fréquences de balayage (1mHz, 10mHz, 15mHz)

III.5 Analyse du comportement d'une pile à combustible réversible PEM de 2W

L'hydrogène et l'oxygène sont stockés dans deux réservoirs sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Un réservoir d'eau alimente le composant. La température de fonctionnement de la monocellule n'est pas contrôlée.

Cette pile à combustible est vendue comme réversible (RFC), mais précisons tout de suite que, si les performances en mode électrolyseur sont correctes, elles ne le sont pas en mode pile à combustible ; mode dans lequel nous avons rencontré beaucoup de difficultés pour être stable. Cela se comprend assez aisément sur un dispositif aussi simple en termes de gestion fluïdique (par exemple, difficulté à évacuer l'eau quand on n'en a plus besoin).

III.5.1. Approche dynamique « petits signaux »

Le montage utilisé est présenté sur la Figure III-14. Une « boîte de commutation » nous permet de commuter entre les deux modes de fonctionnement. Il faut en effet pouvoir inverser le sens du courant alors que notre générateur de tension et notre charge active ne sont pas réversibles en courant. Nous inversons en fait la connectique au niveau du composant.

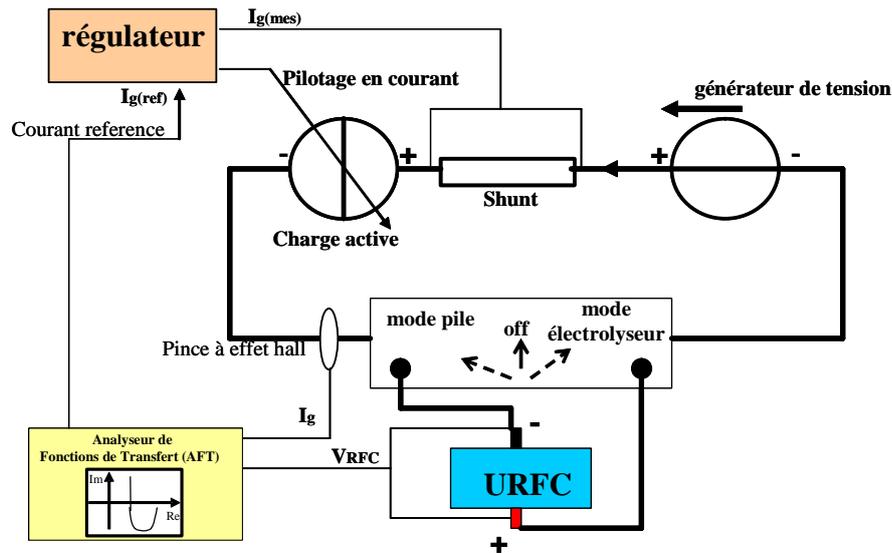


Figure III-14 : Montage expérimental pour la spectroscopie d'impédance

Les essais suivants ont été réalisés :

- Points de fonctionnement caractérisés : 0.3A, 0.5A et 0.8A avec une ondulation crête à crête de 10%.
- Gamme de fréquences balayées pour chaque point de fonctionnement caractérisé : de 20kHz à 10Hz.

Les courbes obtenues sont délicates à analyser d'une part parce qu'elles sont très bruitées, et d'autre part, parce que nous n'avons pas assez de points aux basses fréquences (il aurait fallu descendre bien au-dessous de 10Hz).

En mode électrolyseur (Figure III- 15), les spectres sont a priori régis majoritairement par les phénomènes d'activation puisque la taille des « cercles » diminue assez clairement avec l'augmentation du courant. C'est pourquoi le modèle (III-2) donne des résultats plutôt satisfaisants (Tableau III- 7 et Figure III- 15).

Les valeurs obtenues pour les résistances d'activation sont de l'ordre de grandeur attendu (même si le coefficient de transfert moyen de 0.41 semble un peu élevé). La valeur de C_{dc} obtenue est élevée (10 fois supérieure à celle attendue !). Notons cependant que l'ordre non entier a dû être diminué (de 0.5 à 0.4) pour mieux « coller » aux courbes expérimentales. Ce qui explique peut être en partie la valeur trouvée pour C_{dc} .

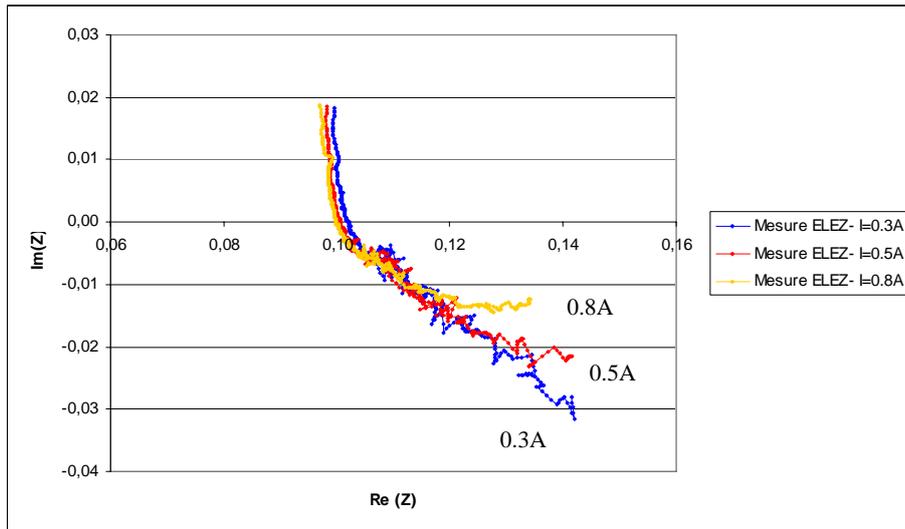


Figure III- 15 : Courbes mesurées de spectroscopie d'impédance de la cellule réversible en mode électrolyseur pour $I=0.3A$, $0.5A$ et $0.8A$

Point de fonctionnement mode électrolyseur I_{DC} (A)	0.5	0.8
Fréquence de départ (kHz)	20	20
Fréquence d'intersection (Hz)	3620	3420
Fréquence d'arrêt (Hz)	10	10

Tableau III-6 : Quelques fréquences typiques pour les spectres d'impédance en mode électrolyseur

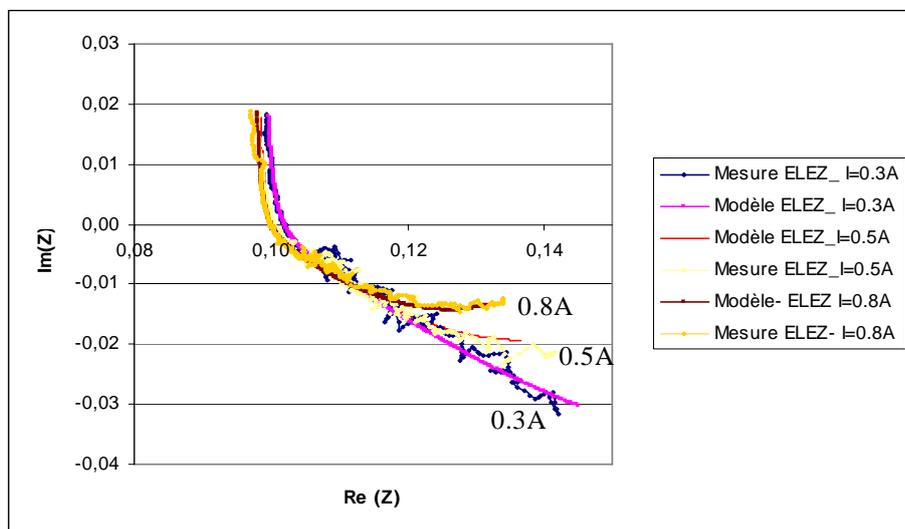


Figure III- 16: Comparaison modèle / expérience pour trois spectres d'impédance en mode électrolyseur ($0.3A$, $0.5A$ et $0.8A$)

Point de fonctionnement Mode électrolyseur I_{DC} (A)	0.3	0.5	0.8	Moyenne
R_{act} (Ω)	0.12	0.0621	0.0459	0.0540
$R_{act} I_{DC}$ (V)	0.036	0.0311	0.0367	0.0346
$\alpha = \frac{R \times T}{2.F \times R_{act} \times I_{DC}}$	0.39	0.45	0.38	0.39
C_{dc} (mF)	870	541	444	618.3
n (imposé)	0.4	0.4	0.4	0.4
L_{elec} (H)	$1.55 \cdot 10^{-7}$	$1.55 \cdot 10^{-7}$	$1.58 \cdot 10^{-7}$	$1.56 \cdot 10^{-7}$
R_{elec} (Ω)	0.0967	0.0967	0.0965	0.0966

Tableau III- 7 : Paramètres identifiés par la spectroscopie d'impédance pour le mode électrolyseur

En fonctionnement pile (Figure III- 17), il n'est pas aussi clair que pour le mode électrolyseur de pouvoir affirmer que nous sommes face à des « cercles » d'activation pure, même si le « cercle » à 0.3A est apparemment plus grand que celui à 0.5A. N'ayant pas assez de points aux basses fréquences, nous n'avons pas pu identifier les paramètres du modèle d'impédance, hormis R_{elec} et L_{elec} (Tableau III-9).

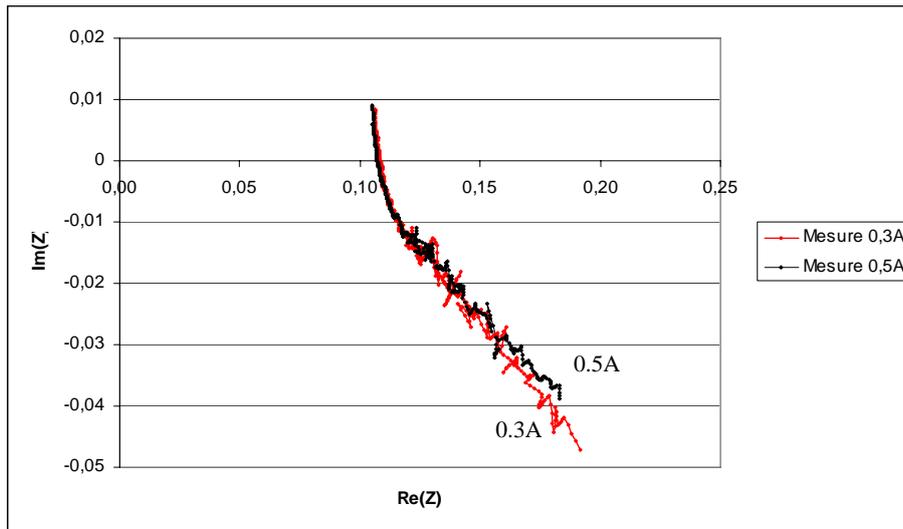


Figure III- 17 : Spectroscopies d'impédance en mode pile à combustible
 $I = 0.3A, 0.5A$ ($T = 53^\circ C$)

Point de fonctionnement mode pile I_{DC} (A)	0.3	0.5
Fréquence de départ (kHz)	20	20
Fréquence d'intersection (Hz)	8670	8830
Fréquence d'arrêt (Hz)	10	10

Tableau III- 8 : Quelques fréquences typiques pour les spectres d'impédance en mode pile à combustible

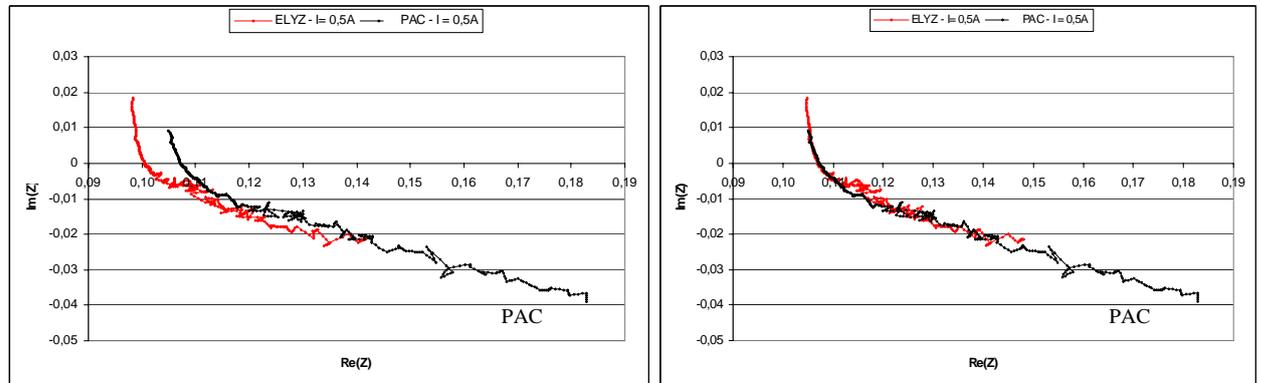
Point de fonctionnement Mode pile I_{DC} (A)	0.3	0.5	Moyenne
L_{elec} (H)	9.2e-7	8.9e-7	9.05e-7
R_{elec} (Ω)	0.1025	0.1022	0.1023

Tableau III-9 : Paramètres identifiés par la spectroscopie d'impédance pour le mode pile à combustible

Si nous comparons à présent les deux modes de fonctionnement, nous constatons très logiquement que la résistance d'électrolyte R_{elec} est quasiment identique. De même, la valeur de L_{elec} est logiquement du même ordre de grandeur dans les deux modes. Comme précédemment, les valeurs obtenues sont plus élevées qu'attendu.

Malgré tout, nous constatons que la résistance électrique (principalement la résistance de la membrane) est légèrement différente entre le mode électrolyseur et le mode pile. C'est pourquoi sur la Figure III- 18b et la Figure III- 19b, nous avons translaté les diagrammes d'impédance pour le fonctionnement électrolyseur (ajout d'une constante, égale à la différence des résistances électriques, sur la partie réelle) afin de réaliser la comparaison avec le fonctionnement pile.

Ces superpositions de courbes permettent de mettre en évidence un comportement non symétrique sur les faibles courants pour les deux modes de fonctionnement. Le mode pile à combustible est clairement le moins performant même s'il est difficile pour nous, compte tenu de ces seuls essais réalisés, de bien identifier la cause de dissymétrie (activation ?, activation et diffusion ?....).



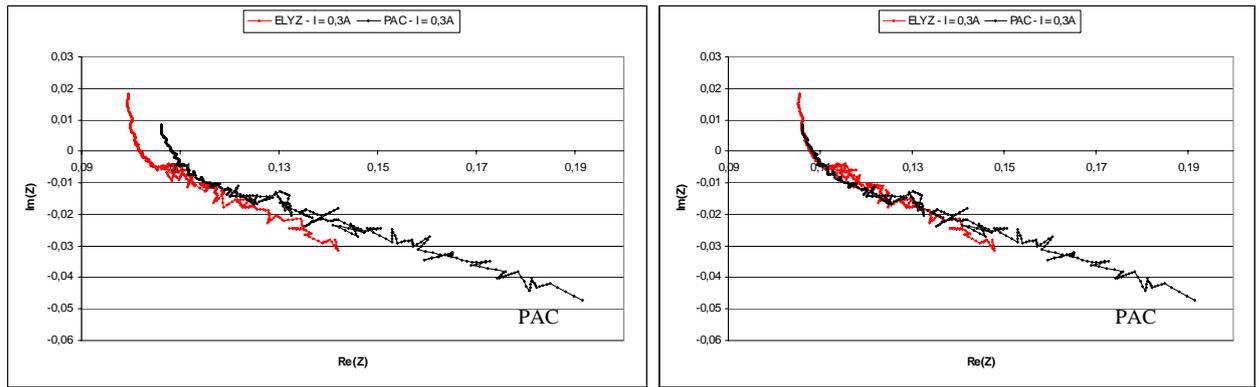
a) Courbes mesurées de spectres d'impédance

b) Courbe électrolyseur translatée

$$R_c(Z) = R_{mes} + 0.0065$$

- Courbe PAC mesurée

Figure III- 18 : Courbes mesurées de spectroscopie d'impédance de la cellule réversible pour les deux modes à $I=0.5A$



a) Courbes mesurées de spectres d'impédance

b) Courbe électrolyseur translatée

$$R_c(Z) = R_{mes} + 0.006$$

Courbe PAC mesurée

Figure III- 19 : Courbes mesurées de spectroscopie d'impédance de la cellule réversible pour les deux modes à $I=0.3A$

III.5.2. Approche en régime quasi statique

Nous avons utilisé le montage expérimental présenté sur la *Figure III-20* pour relever les courbes en régime quasi statique pour la cellule réversible (2W en mode électrolyseur et 0.6W en mode pile). L'oscilloscope permet d'enregistrer les valeurs de tension et de courant de la cellule réversible. La tension de la cellule sera mesurée directement à ses bornes alors que le courant sera mesuré à l'aide d'une pince à effet hall.

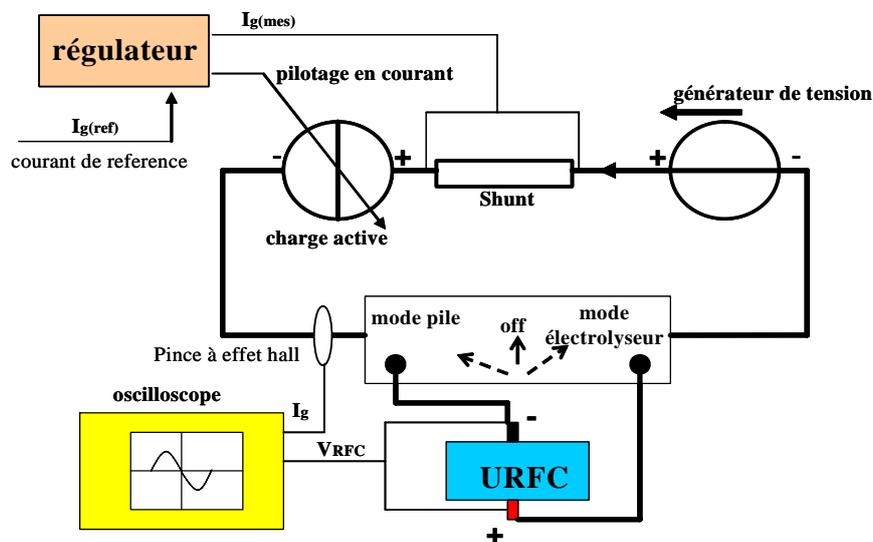


Figure III-20 : Montage expérimental pour les relevés en régime quasi statique

Nous avons commencé la caractérisation de la cellule réversible en régime quasi statique par le mode électrolyseur. En effet, à défaut de gaz fournis, l'autre mode de fonctionnement n'est pas réalisable. Par la suite, le signe du courant traversant la cellule sera inversé pour caractériser celle-ci en mode pile à combustible. La cellule sera également caractérisée en régime quasi statique aller/retour pour les deux modes de fonctionnement.

III.5.2.1. Courbe tension-courant en mode électrolyseur

Les essais ont été réalisés à une température ambiante de 20°C et à pression atmosphérique. Les relevés de points (tension / courant) ont été effectués après stabilisation de la tension (pas

de variation de courant durant 30 secondes) et l'intervalle de temps entre deux mesures est de trois minutes.

La Figure III-21 montre l'évolution de la courbe tension-courant obtenue en régime quasi statique pour la cellule réversible (mode électrolyseur de 2W). Son allure est tout à fait classique. Comme classiquement observé, la tension à vide (1.42V) est supérieure à la tension réversible (1.21V) à la température de nos essais.

Le Tableau III-10 montre les paramètres identifiés en régime quasi statique à température considérée constante (53°C) et à pression atmosphérique pour une cellule réversible fonctionnant en mode électrolyseur. Le paramètre coefficient de transfert $\alpha=0.38$ a été fixé à partir des paramètres de la spectroscopie d'impédance à $I=0.8A$ qui nous a semblé la plus complète en termes de points explorés.

Nous avons auparavant identifié la résistance de l'électrolyte R_{elec_EL} à l'aide de l'analyse de spectroscopie d'impédance. En régime quasi statique, nous identifions la résistance totale de la cellule réversible fonctionnant en électrolyseur (R_{Ω_EL}). Cela conduit à déterminer la résistance de diffusion par la relation :

$$R_{diff_EL} = R_{\Omega_EL} - R_{elec} = 0.142 - 0.0966 = 45.4m\Omega \quad (III-5)$$

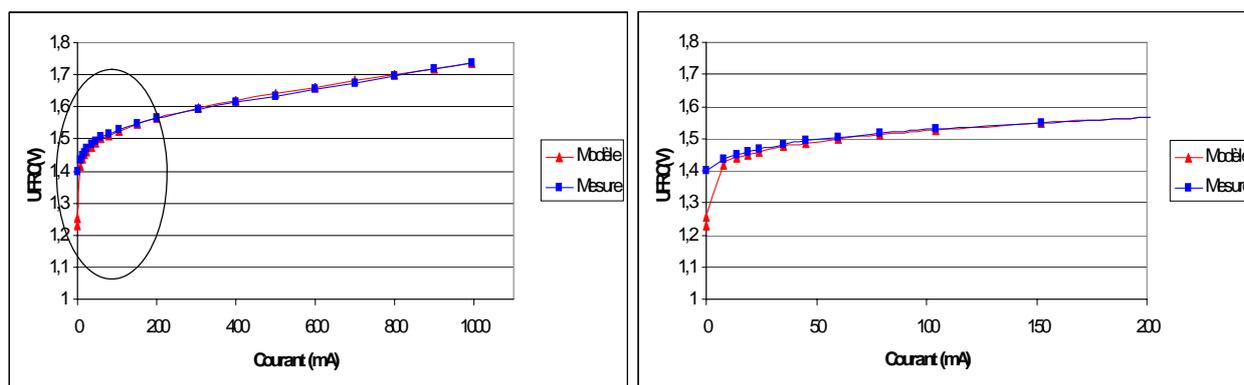


Figure III-21 : Courbe tension-courant en régime quasi statique de la cellule réversible en mode électrolyseur

E_{rev} (V)	α_{EL}	I_{0-EL} (A)	R_{EL} (Ω)
1.21	0.38	$3 \cdot 10^{-5}$	0.142

Tableau III-10 : Identification des paramètres en mode électrolyseur à $T = 53^\circ C$, $P = 1bar$

III.5.2.2. Courbe tension-courant en mode pile à combustible

Après avoir stocké une quantité de gaz dans les deux réservoirs pendant le fonctionnement de la cellule réversible en mode électrolyseur (2W), la cellule fonctionne à présent en mode pile à combustible (0.6W).

Les relevés sont effectués dans les mêmes conditions que dans le mode électrolyseur (53°C, 1bar). La Figure III-22 montre la courbe tension-courant obtenue qui est d'allure classique. La tension à vide relevée (0.932V) est inférieure à la tension réversible (1.21V) à la température

de 53°C. Les paramètres identifiés pour le mode pile à combustible sont présentés dans le *Tableau III-11*.

Malheureusement, comme déjà dit, les spectres d'impédance obtenus en mode pile sont peu exploitables. Nous n'avons donc pas pu fixer, comme précédemment, le paramètre coefficient de transfert α . Le jeu de paramètres obtenus colle bien, mais d'autres solutions sont possibles. A noter que pour le jeu proposé, la résistance de diffusion est nulle. Nous resterons prudents quant à la pertinence des paramètres proposés

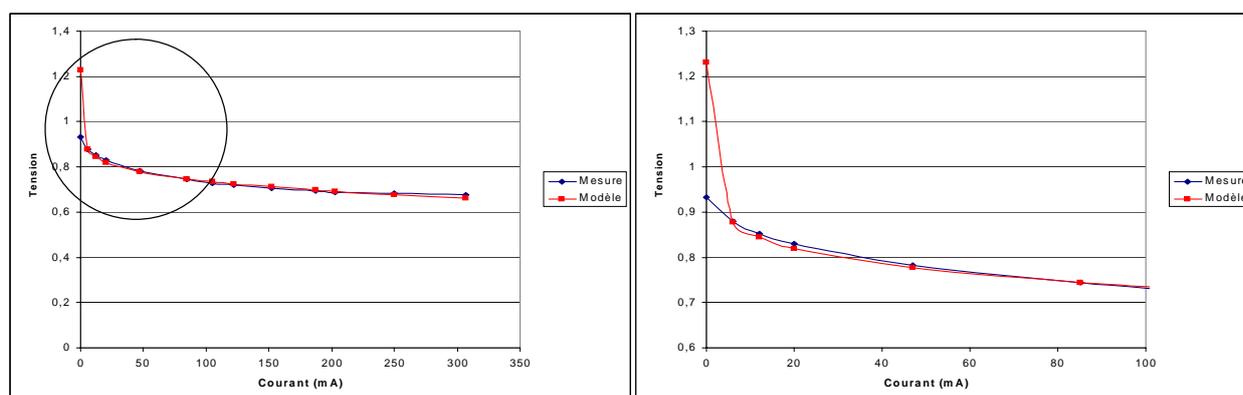


Figure III-22 : Courbe tension-courant en régime quasi statique de la cellule réversible en mode pile à combustible

E_{rev} (V)	α_{pile}	I_{0_pile} (A)	R_{pile} (Ω)
1.21	0.3	$5 \cdot 10^{-6}$	0.1023

Tableau III-11 : Identification des paramètres en mode pile à combustible à $T = 53^\circ\text{C}$, $P = 1\text{bar}$

III.5.2.3. Courbe tension-courant aller/retour en régime quasi statique pour les deux modes de fonctionnement

Nous avons tracé les courbes de polarisation en régime quasi statique pour chaque mode de fonctionnement avec des conditions similaires (pression, température et intervalle du temps). Les relevés de points (tension / courant) sont effectués après stabilisation de la tension (pas de variation de courant durant 30 secondes) et l'intervalle de temps entre deux mesures est d'une minute.

Nous commençons les mesures en mode électrolyseur pour produire les gaz. Le courant imposé par la charge active croît de 0 à 950mA dans le sens aller, puis diminue jusqu'à la valeur de -300mA en sens retour, pour finir à une valeur nulle. Les résultats obtenus sont tracés sur la *Figure III-23*.

Dans les deux modes de fonctionnement, une hystérésis peut être observée ; cependant, elle est très fine dans le mode pile à combustible. Dans le mode électrolyseur, l'aller est meilleur que le retour. C'est l'inverse pour le mode pile à combustible. En mode électrolyseur, cela peut s'expliquer en partie par une déshydratation légère de la membrane dans le sens aller. Situation inverse dans le cas du fonctionnement pile à combustible.

Dans les deux cas, la tension à courant nul n'est pas égale à la tension réversible théorique (1.23V). Lors du changement de mode au passage par zéro du courant (sens retour pour le mode électrolyseur) et pour le point suivant, nous constatons une tension supérieure à la

tension réversible. Cette situation ne se produit jamais pour une pile à combustible conventionnelle : la tension est toujours inférieure à la tension réversible même à vide. A notre sens, l'inertie sur la tension traduit la nécessaire inversion du gradient de concentration d'un mode à l'autre. Autrement dit, nous pensons que c'est une inertie fluide qui freine la variation de la tension. Mais il pourrait aussi s'agir d'une inversion liées à l'activation (réaction électrochimique différente d'un mode à l'autre).

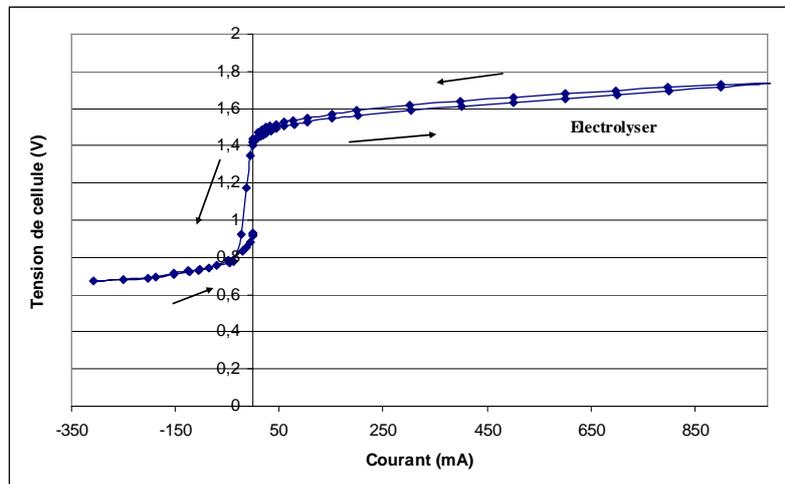


Figure III-23 : Courbe tension-courant aller/retour en régime quasi statique de la cellule réversible dans les deux modes de fonctionnement

En mode pile à combustible, il est incontestable que les performances sont moins bonnes que celles en mode électrolyseur. Ce fonctionnement est assez difficile à stabiliser, probablement dû à la présence d'eau en excès provenant du mode de fonctionnement précédent. En effet, l'eau s'accumule dans les pores de l'électrode et empêche les réactifs d'atteindre le site du catalyseur. Rappelons que nous n'avons pas la possibilité de contrôler les fluides sur ce composant.

III.5.3. Comportement d'une pile à combustible PEM réversible lors de changements rapides de modes de fonctionnement

III.5.3.1. Réponses dynamiques de la tension d'une cellule PEM réversible à des créneaux de courant

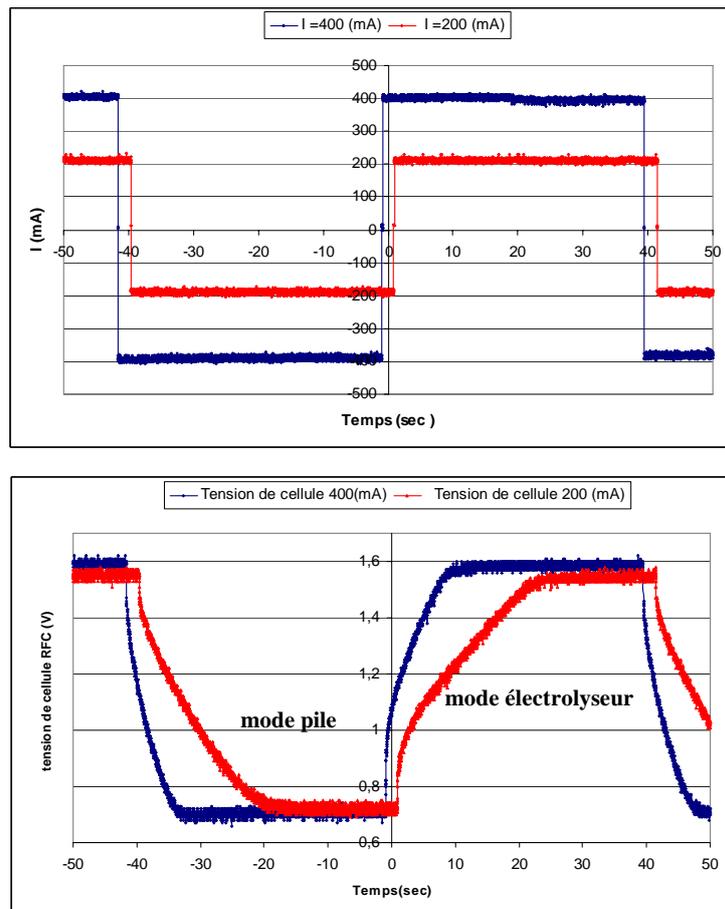
L'objectif de cette partie est d'étudier les effets du changement instantané entre les deux modes de fonctionnement. Nous fixons le courant à une certaine valeur $|I_0|$ pour les deux modes de fonctionnement (mode électrolyseur : $+|I_0|$, mode pile à combustible : $-|I_0|$). Pour inverser le signe du courant appliqué, nous utilisons une commutation mécanique manuelle dont le temps est négligeable (très faible en tout cas) pour passer d'un mode à l'autre. Le temps de fonctionnement pour chaque mode est fixé à 40 secondes. Les relevés temporels pour la tension et le courant ont été réalisés avec un oscilloscope.

La Figure III-24 présente le comportement de la tension en fonction de la variation du signe du courant appliqué ($\pm 200\text{mA}$ et $\pm 400\text{mA}$). Les valeurs du courant appliqué sont naturellement compatibles avec les capacités actuelles des deux modes. Le courant imposé est limité dans le mode pile à combustible car la puissance disponible demeure plus faible qu'en mode électrolyseur.

En observant la *Figure III-24*, nous constatons qu'après chaque commutation de mode, la tension décroît instantanément de quelques centaines de millivolts. Cela s'explique naturellement par les phénomènes ohmiques (principalement la conduction ionique) qui peuvent réagir quasi instantanément. Si nous reprenons la valeur précédemment identifiée pour R_{elec} de 0.1Ω (*Tableau III-9* et le *Tableau III-10*), les sauts de tension devraient être de $40mV$ pour $\pm 200mA$ et de $80mV$ pour $\pm 400mA$. Dans le *Tableau III-12*, les sauts mesurés sont bien supérieurs (2 à 3 fois) à ces valeurs attendues. Il est évident que les mesures du *Tableau III-12* ne sont pas cohérentes entre elles : pour un saut de courant doublé, le saut de tension n'est pas doublé ; les deux sauts pour $\pm 200mA$ devraient être identiques et différent d'un facteur 2. Cela s'explique par l'imprécision de nos mesures (pas assez de points pendant les sauts) et illustre une nouvelle fois l'imprécision bien connue de cette méthode (rapport des sauts tension/courant) pour estimer la résistance électrique.

Après ces variations brutales de tension, des « petits coudes » apparaissent, puis suivent des évolutions linéaires de la tension de cellule.

Si nous faisons un zoom sur ce « petit coude », nous constatons une réponse de type système du premier ordre. A notre sens, il s'agit de la charge (mode pile à combustible vers mode électrolyseur) et de la décharge (mode électrolyseur vers mode pile à combustible) du condensateur équivalent qui représente les phénomènes de double couche. Ce condensateur permet la réversibilité instantanée en fonctionnement du fait de ces origines électrostatiques.



*Figure III-24 : Evolution de la tension lors de changements instantanés de modes de fonctionnement
 $I = \pm 200mA$ et $I = \pm 400mA$*

Courant appliqué	200mA	400mA
Durée du régime transitoire ; passage mode électrolyseur vers mode pile	25.5s	6.5s
Durée du régime transitoire ; mode pile vers mode électrolyseur	28s	8.5s
Chute instantanée de tension ; mode pile vers mode électrolyseur	120mV	180mV
Chute instantanée de tension ; mode électrolyseur vers mode pile	70mV	190mV

Tableau III-12 : Comparaison des données pour les deux modes de fonctionnement pour les deux valeurs de courant 200mA et 400mA

Les variations linéaires de tension à la sortie des « petits coudes » ont à notre sens, une origine fluide qui correspond aux nécessaires inversions de gradients de concentration qui doivent se produire. Mais, comme déjà dit, il pourrait également s'agir d'une inversion liée à l'activation (changement de réaction chimique). Ce phénomène semble avoir un comportement capacitif qui se charge (mode pile vers mode électrolyseur) ou se décharge (mode électrolyseur vers mode pile). La charge ou la décharge de ce « condensateur » dure de quelques secondes à quelques dizaines de secondes (Tableau III-12), ce qui conduit à des valeurs de capacité d'au moins plusieurs farads. Ces valeurs permettent d'éviter la confusion entre les phénomènes fluidiques et les phénomènes de double couche avec une surface de 16 cm²; la capacité équivalente de double couche mesurée précédemment est de quelques centaines de millifarads (Tableau III-9 et Tableau III-10).

Il est intéressant de souligner que le « condensateur » équivalent a une capacité (6 à 7F) pour les courants $\pm 200\text{mA}$ qui vaut pratiquement le double de celle (3-4F) pour les courants $\pm 400\text{mA}$. Notons également que le transitoire qui a lieu pour le changement pile à combustible / électrolyseur est plus long que l'autre changement quelle que soit la valeur du courant.

III.5.3.2. Réponses dynamiques de la tension d'une cellule PEM réversible à des créneaux de courant avec des phases de repos

Le profil du courant appliqué à la cellule réversible est donné sur la Figure III-25. Nous commençons en mode électrolyseur durant 40 secondes à une valeur de courant de 400mA, puis nous passons à courant nul pendant 40 secondes. Nous appliquons ensuite un courant de signe inverse -400mA pendant 40 secondes afin de fonctionner en mode pile à combustible et nous terminons avec un courant nul pendant 40 secondes, avant de repasser en mode électrolyseur.

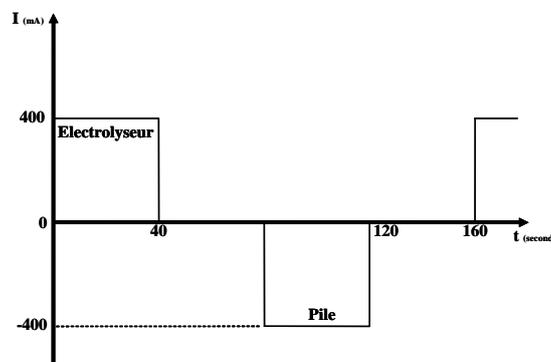


Figure III-25 : Profil du courant appliqué

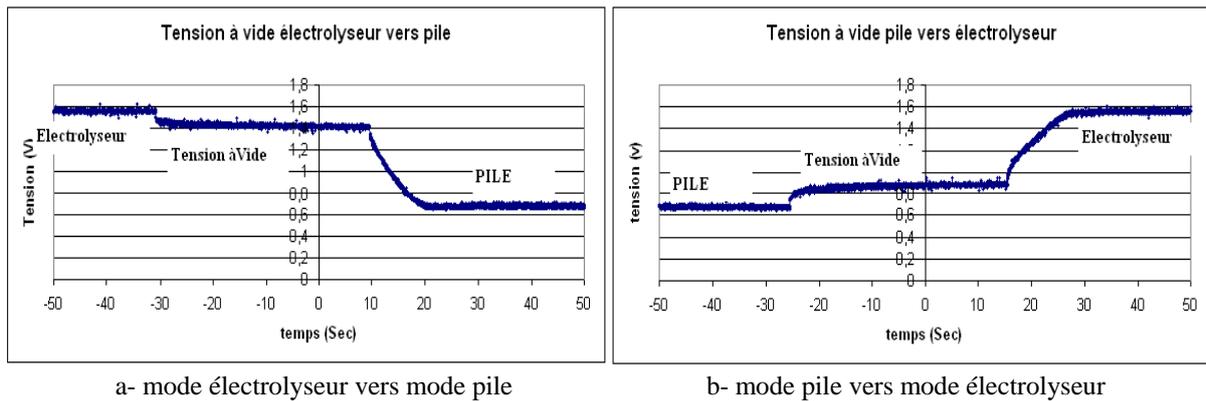


Figure III-26 : Comportement de la tension à vide

La Figure III-26a et la Figure III-26b montrent l'évolution de la tension pour ce profil de courant. Notre analyse est la suivante :

1. Un échelon de courant de 400mA à 0mA est imposé (*Figure III-26a*). Dans ce cas, nous observons une chute instantanée de la tension liée aux phénomènes ohmiques : chute de tension $\leq 80\text{mV}$ pour 40mV attendu d'après le *Tableau III-9* ; mais une nouvelle fois, nous avons très peu de points pour bien quantifier cette chute de tension. De plus, on observe une exponentielle décroissante due au condensateur équivalent de double couche. La durée de décharge à courant nul confirme que la capacité de double couche est bien limitée à quelques centaines de millifarads (*Tableau III-9*). La tension diminue très lentement jusqu'à la tension à vide de 1.42V.
2. Un échelon de courant de 0mA à -400mA est imposé (*Figure III-26a*). Pendant cette phase, la cellule fonctionne en mode pile à combustible. On observe un saut de tension dû aux phénomènes ohmiques d'un ordre de grandeur de plusieurs dizaines de millivolts comme attendu (40mV d'après le *Tableau III-9*). Le « petit coude » du premier ordre donne l'image de la décharge de la capacité de double couche. Par la suite, nous remarquons une zone linéaire décroissante (correspondant à un « condensateur » équivalent de 5 à 6F) jusqu'à la tension de fonctionnement en régime établi.
3. Un échelon de courant de -400mA à 0mA est imposé (*Figure III-26b*). Après le saut de tension lié aux phénomènes ohmiques, suit la croissance exponentielle liée à la charge du condensateur équivalent de double couche. La tension de la cellule augmente jusqu'à la tension à vide de 0.94V.
4. Un échelon de courant de 0mA à 400mA est imposé (*Figure III-26b*). Pendant cette phase, la cellule fonctionne en mode électrolyseur. Après le saut de tension ohmique et la charge du condensateur équivalent de double couche, la tension croît linéairement pendant le temps de charge du « condensateur » équivalent (estimé à 5 à 6F également) pour finalement se stabiliser à la tension de fonctionnement de 1.6V en régime établi.

Lorsque le courant est annulé pendant une durée suffisante, la cellule se stabilise toujours à la tension à vide correspondant à celle du mode de fonctionnement qui vient d'avoir lieu. Le seul phénomène dynamique limitant pour ce retour à vide est alors le phénomène de double couche électrochimique.

Même après une phase de repos, nous ne pouvons échapper à la dynamique des phénomènes fluidiques ou d'inversion de réaction (activation) lorsque nous changeons de mode de fonctionnement : les gradients de concentration doivent s'inverser.

III.5.4. Balayages sinusoidaux en courant de basses fréquences et de fortes amplitudes

Nous avons auparavant utilisé une « boîte de commutation manuelle » pour commuter d'un mode fonctionnement à l'autre. Pour les balayages sinusoidaux, nous avons réalisé le montage de la *Figure III-27* qui met en œuvre deux charges actives qui vont gérer chacune un mode de fonctionnement : la charge 1 pour le mode électrolyseur et la charge 2 pour le mode pile à combustible.

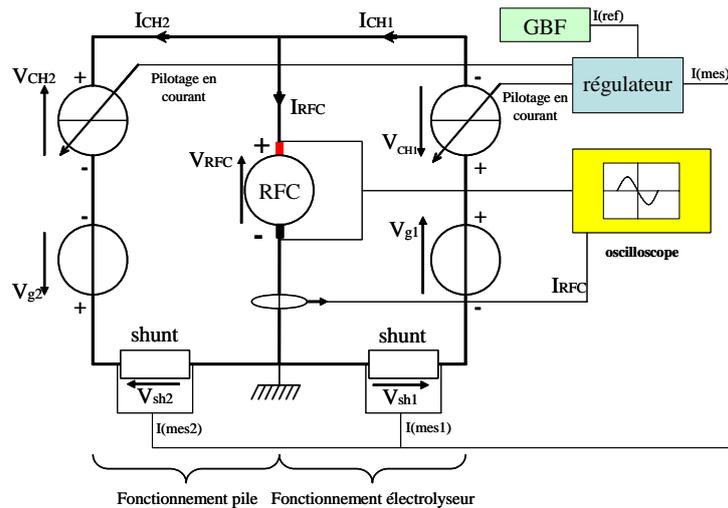


Figure III-27 : Montage pour les balayages en courant

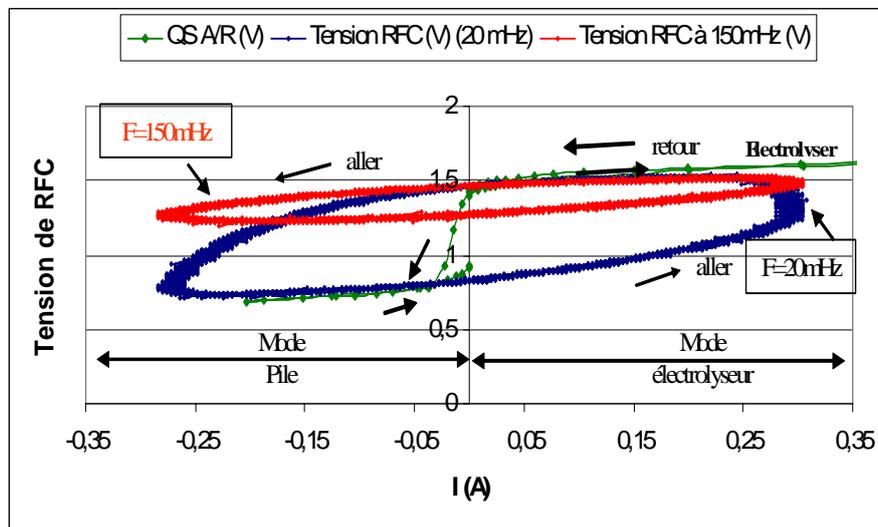


Figure III-28 : Balayages sinusoidaux en courant à 20mHz et 150mHz d'une amplitude crête à crête de 600mA

La *Figure III-28* représente le comportement d'une cellule réversible pour deux balayages sinusoidaux en courant. L'amplitude du courant appliqué est naturellement compatible avec les performances des deux modes, le mode pile à combustible étant le plus limitant comme déjà explicité.

A ces fréquences de balayages (20mHz \rightarrow 50s ; 150mHz \rightarrow 6.67s), nous pouvons considérer que les phénomènes de double couche interviennent peu. En d'autres termes, le condensateur équivalent de double couche a amplement le temps de se charger ou de se décharger au fur et à mesure du balayage : ce n'est pas lui qui peut donc expliquer les phénomènes hystérétiques observés.

Les hystérésis observées ne peuvent donc s'expliquer que par le « condensateur » équivalent fluïdique et/ou lié à l'inversion de réaction déjà évoqué précédemment à plusieurs reprises.

Pour la fréquence de 150mHz, nous voyons que ce « condensateur » n'a pas le temps de se décharger et la tension aux bornes de la cellule ne descend pas au dessous de la tension réversible (1.23V) bien que l'on soit en mode pile à combustible.

Pour la fréquence de 20mHz, l'hystérésis est très grande. Nous n'arrivons à retrouver un fonctionnement en pile à combustible classique qu'uniquement sur le « retour » ; même constatation pour le mode en électrolyseur. A cette fréquence, le « condensateur » arrive donc en partie à se décharger ou à se charger suivant le mode, mais il lui faut au moins un quart de période soit 12.5s. Si nous nous en tenons aux valeurs estimées pour cette « capacité » dans les paragraphes précédents, à savoir quelques farads, cela semble donc cohérent bien que nous ne connaissions pas la valeur de la « résistance » équivalente (qui vaudrait ainsi de l'ordre de l'ohm).

III.5.5. Balayages triangulaires en courant de basses fréquences et de fortes amplitudes

Nous exploitons toujours le montage de la *Figure III-27*. Les mesures sont effectuées avec une fréquence de balayage de 22mHz et une amplitude crête à crête de 1A, et présentés sur la *Figure III-29*. Comme nous pouvions nous y attendre, le comportement est proche de celui précédemment observé pour le balayage sinusoïdal à 20mHz. Les commentaires sont donc similaires d'un point de vue qualitatif.

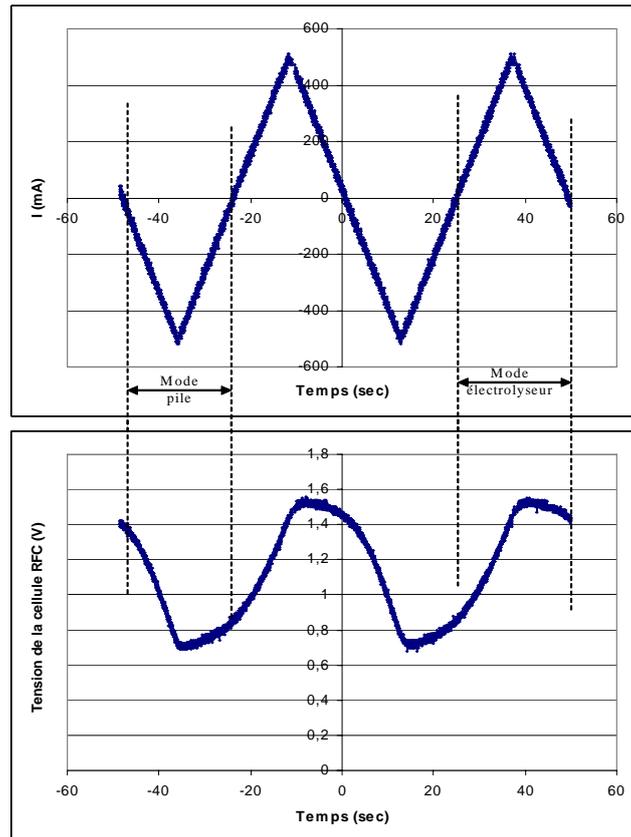


Figure III-29 : Balayage triangulaire en courant. Fréquence 22mHz, $\Delta I = 1A$

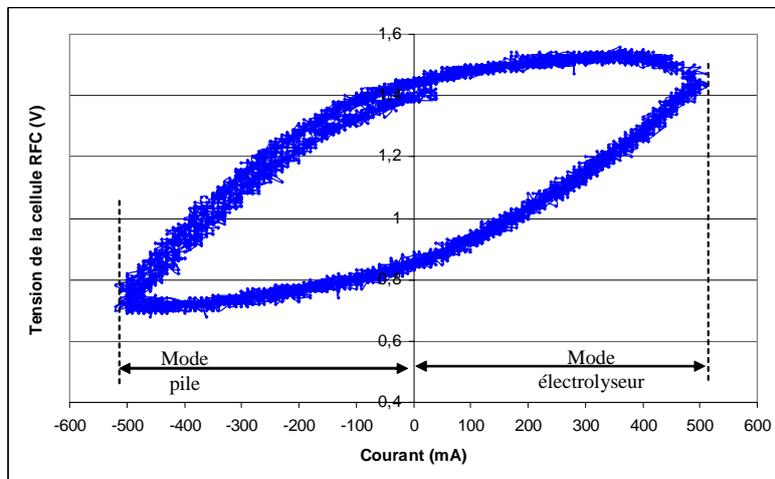


Figure III- 30 : Balayage triangulaire en courant. Fréquence 22mHz, $\Delta I = 1A$.
Projection dans le plan tension-courant

III.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'analyse de plusieurs composants commerciaux de petites puissances fonctionnant à pression atmosphérique. Si leur mise en œuvre est relativement facile, le revers de cette simplicité est qu'aucun contrôle fluide n'est possible.

Nous avons évalué deux électrolyseurs PEM respectivement d'une puissance de 2W (monocellule) et de 50W (stack) par une étude petits signaux et une étude en quasi statique.

Pour les études petits signaux, nous nous sommes concentrés sur la modélisation des phénomènes s'exprimant des moyennes fréquences aux hautes fréquences, à savoir les phénomènes ohmiques, d'activation et de double couche. Le modèle proposé à puissance non entière (proche de 0.5 comme attendu) s'est avéré satisfaisant et très adapté pour modéliser la porosité du double couche électrochimique. Les valeurs obtenues des paramètres sont bien différentes de celles attendues, tout particulièrement pour la monocellule de 2W. Pour cette dernière, nous l'avons expliqué par une surface réellement active faible. Notons que les phénomènes de diffusion se sont manifestés à des fréquences plus élevées qu'attendu.

Pour les études en quasi statique, nous avons observé des comportements classiques. Notre modèle quasi-statique s'est donc naturellement bien comporté. L'écart observé entre le modèle et l'expérience aux très basses densités de courant était prévisible puisque notre modèle suppose que la tension à vide est la tension réversible. Ceci reste un point à améliorer dans les études futures. De plus, en croisant les résultats obtenus avec ceux de la spectroscopie d'impédance, nous avons pu mettre en évidence qu'il fallait considérer les phénomènes de diffusion qui sont quelques fois négligés dans la littérature en mode électrolyseur. Dans notre cas, les phénomènes de diffusion se sont comportés de manière linéaire.

Nous avons ensuite exposé l'évaluation d'une monocellule pile à combustible PEM réversible de 2W. Il est apparu très clairement que le mode pile à combustible était bien moins performant (0.6W) que le mode électrolyseur (2W). Avec le recul, cela n'est pas véritablement surprenant au regard de l'impossibilité de contrôler fluidiquement ce composant. Il était ainsi très difficile de stabiliser le mode pile à combustible.

Les études petits signaux ont d'ailleurs confirmé très clairement la limitation des performances en mode pile à combustible par les phénomènes de diffusion, même aux basses densités de courant. Les électrodes semblent davantage optimisées pour le mode électrolyseur. Les conclusions sur le comportement du modèle évalué sont les mêmes que précédemment, de même pour les études en quasi-statique. Les paramètres obtenus sont naturellement différents suivant le mode de fonctionnement, sauf logiquement pour les phénomènes ohmiques et les phénomènes de double couche.

L'originalité de ces études expérimentales a porté sur l'analyse en dynamique du changement de mode de fonctionnement. Il a été mis en évidence l'équivalent d'un « condensateur » qui doit se charger (pile → électrolyseur) ou se décharger (électrolyseur → pile) pour passer d'un mode de fonctionnement à l'autre. Tous les essais en dynamique, échelons et balayages basses fréquences de fortes amplitudes, ont confirmé cela. La valeur estimée est d'au moins quelques farads imposant une constante de temps important d'au moins une dizaine de secondes. La capacité de ce condensateur semble être en outre dépendante de la valeur du courant électrique ; autrement dit, il semble qu'il s'agisse d'un condensateur variable. Nous avons associé les charges et décharges de ce condensateur fluide aux nécessaires inversions de gradients de concentration qui doivent s'opérer pour passer d'un mode à l'autre. Mais, il pourrait être également associé au passage d'une réaction électrochimique différente d'un mode à l'autre. Dans le futur, ce phénomène devra être intégré dans le modèle généralisé d'une pile à combustible PEM réversible si l'on souhaite simuler des changements de mode rapides.

III.7. REFERENCES

- [BULTEL] Y. Bultel. « Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* 527 (2002) 143_/155.
- [BUSQUET] S. Busquet, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer. « A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell ». *Journal of Power Sources* 134 (2004) 41–48.
- [FONTES] G. FONTES, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques » Thèse INP Toulouse 2005.
- [RABIH] S. Rabih, C. Turpin, S. Astier. « Bond graph model of a PEM fuel cell stack » ICREPQ'08 Santander – Spain
- [SAISSET] R. SAISSET, G. FONTES, C. TURPIN, S. ASTIER, « Bond Graph model of a PEM fuel cell », *Journal of Power Sources* 156 (2006) 100–107.
- [TURPIN] C. TURPIN. « Piles à combustible et composants électrochimiques de stockage : caractérisation, modélisation et mise en œuvre dans des systèmes énergétiques » HDR INP-Toulouse 2008.



Chapitre IV

**Exploitation des modèles pour l'étude de
systèmes associant des piles à combustible et
des électrolyseurs et des générateurs
photovoltaïques**



Chapitre IV

Exploitation des modèles pour l'étude de systèmes associant des piles à combustible et des électrolyseurs et des générateurs photovoltaïques

IV.1. Introduction.....	137
IV.2. Etudes d'associations de piles à combustible	139
IV.2.1. Association de deux stacks en parallèle	140
IV.2.1.1. Influence de la pression de fonctionnement.....	140
IV.2.1.2. Influence de la température de fonctionnement	143
IV.2.2. Association de deux stacks en série	144
IV.2.2.1. Influence de la variation de la pression de fonctionnement.....	145
IV.2.2.2. Influence de la variation de la température de fonctionnement	146
IV.2.3. Bilan de l'étude des associations piles à combustible.....	147
IV.3. Etudes d'associations d'électrolyseurs.....	148
IV.3.1. Association électrique en parallèle de deux stacks électrolyseurs PEM de 2×50W et influences des paramètres opératoires.....	149
IV.4. Associations d'électrolyseurs PEM aux générateurs photovoltaïques.....	150
IV.4.1. Modélisation du générateur photovoltaïque en Bond Graph	151
IV.4.2. Couplage direct du générateur photovoltaïque avec un électrolyseur PEM	153
IV.4.3. Couplage du générateur photovoltaïque avec un électrolyseur PEM via un MPPT.....	154
IV.4.4. Optimisation du couplage entre le générateur photovoltaïque et l'électrolyseur....	155
IV.5. Système énergétique hybride solaire avec stockage d'hydrogène	157
IV.5.1. Architecture du système considéré	158
IV.5.2. Modélisation de la batterie	159
IV.5.3. Etude du hacheur dévolteur.....	159
IV.5.4. Onduleurs monophasés	161
IV.5.5. Présentation de la simulation	163
IV.6. Conclusion	166
IV.7. REFERENCES.....	167

|

IV.1. Introduction

Nous avons vu au premier chapitre l'intérêt des composants électrochimiques et des systèmes combinant hydrogène et électricité dans un paysage de l'énergie renouvelé. En effet, malgré une croissance soutenue, la part des énergies renouvelables dans le bouquet énergétique global est encore marginale et le demeure dans nombre de perspectives ! En partie certainement parce que les énergies renouvelables, par leur caractère « dispersé » et « intermittent », introduisent une problématique de valorisation qui impose un nouveau modèle, fait de sources réparties judicieusement mutualisées avec du stockage, différent du modèle dominant fortement centralisé. Dans ce nouveau modèle, l'électricité, par ses qualités intrinsèques reconnues, est appelée à jouer un rôle de premier plan. Sa production à partir de sources renouvelables, dont elle constitue le prolongement fréquent, sera géographiquement plus proche de sa consommation, conduisant à une plus grande décentralisation du système électrique. Mais comme vecteur de flux elle hérite des mêmes limitations que les sources intermittentes renouvelables : il s'agit donc de développer parallèlement de nouveaux vecteurs chimiques artificiels de stock, par exemple de l'hydrogène, pour assurer une disponibilité à la demande.

A court terme, l'exploitation des combustibles fossiles paraît incontournable mais on espère réduire les émissions de GES par séquestration du carbone si cela est faisable : les recherches sont engagées. A plus long terme cet hydrogène-énergie serait synthétisé par une électrolyse exploitant une électricité et une chaleur d'origines renouvelable et/ou nucléaire. On peut aussi l'obtenir par thermolyse avec du rayonnement solaire concentré. Il en constituerait le vecteur plus aisément stockable et transportable que les formes sources. Associé aux électrolyseurs et aux piles à combustibles, il apparaît très complémentaire de l'électricité et susceptible d'apporter une réponse élégante au problème posé par le caractère intermittent des énergies renouvelables qui constitue un obstacle à leur valorisation efficace.

La présentation effectuée fait ainsi apparaître de très nombreuses alternatives potentielles passant par une imbrication de plus en plus étroite entre les dispositifs de production d'électricité et ceux de stockage, que l'on peut concevoir comme répartis sur un réseau étendu, ou interconnectés au sein du réseau localisé de production décentralisé d'électricité, ou d'un système autonome à réseau embarqué.

On peut par exemple envisager un nouveau paysage de l'énergie tel que celui de la *Figure IV-1* dans lequel électricité, hydrogène et piles à combustibles participeraient aux solutions tendant à la réduction des GES et à la valorisation des énergies renouvelables et de l'énergie nucléaire pour participer à la stabilisation du réseau électrique général ou pour des applications nécessitant une électricité hors réseau électrique.

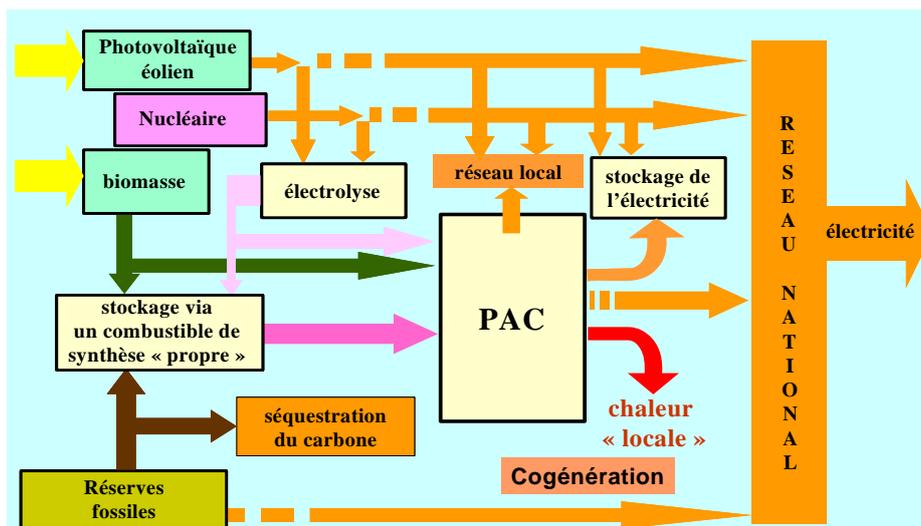


Figure IV- 1: Exemple de nouveau « paysage » de l'énergie

Tous ces dispositifs seront intégrés à des systèmes énergétiques hybrides au sens large, d'architectures plus ou moins complexes, à concevoir et à optimiser. C'est dans le but de les étudier que nous développons au LAPLACE des modèles énergétiques et systémiques de ces différents composants, ainsi que décrit dans les chapitres précédents.

Dans ce dernier chapitre, nous nous proposons d'en illustrer l'exploitation pour un certain nombre de systèmes même si nous n'avons pas eu le temps de développer particulièrement ce volet « exploitation pour l'étude de systèmes » dans la durée de notre étude.

D'une part, nous avons introduit au chapitre I l'intérêt de l'hydrogène comme vecteur potentiel de l'énergie solaire, la plus abondante et la mieux répartie des différentes formes d'énergies renouvelables. Rappelons en quelques éléments. Elle peut être convertie directement en électricité par conversion photovoltaïque et plusieurs technologies ont atteint la maturité technologique mais pas encore économique. Aussi de nombreux pays développent de vastes programmes d'équipement de "toits solaires", non seulement sur les habitations individuelles, mais aussi sur les bâtiments tertiaires (façades ou couverture), dans le but de stimuler la demande et d'accélérer ainsi la baisse des coûts de fabrication encore élevés. L'énergie solaire photovoltaïque constitue donc aujourd'hui une solution en plein développement pour produire de l'électricité. Mais son exploitation déportée et différée pour des applications autonomes hors réseau impose un stockage. Et son caractère intermittent journalier et ses variations saisonnières rendent également nécessaires son stockage pour réguler cette électricité injectée au réseau afin d'assurer sa stabilité. Plusieurs projets de ce type sont actuellement en cours de développement dans le monde. En France, citons le projet MYRTE associé à la future centrale photovoltaïque de Vignola près d'Ajaccio. Il prévoit que sur les 4,5MWc installés et connectés au réseau, 600kWc soit couplés un tel système hydrogène électricité pour effectuer de l'écroûtage. Ils feront l'objet d'un travail de doctorat suivant au LAPLACE.

Nous nous sommes donc logiquement intéressés au stockage de cette énergie au moyen de systèmes réversibles « hydrogène - électricité » qui ont fait l'objet de nos travaux de modélisation. Nous illustrons simplement dans ce chapitre le fonctionnement correct de quelques associations des modèles développés.

D'autre part nous avons vu que, par principe et par nature physique, les composants électrochimiques sont des cellules à basse tension qu'il s'agit d'associer améliorer le rendement de l'installation en augmentant la tension d'usage. Il s'agit alors d'exploiter judicieusement la modularité en maîtrisant les déséquilibres éventuels sources potentielles de dégradations. Les modèles multi-domaines que nous avons développés sont a priori bien adaptés pour l'étude de ces associations et des couplages qui en résultent.

Nous consacrons donc la première partie de ce chapitre IV à l'étude d'associations série et parallèle de piles à combustible au moyen des modèles développés.

IV.2. Etudes d'associations de piles à combustible

Nous nous proposons d'étudier, grâce aux modèles présentés aux chapitres précédents, certains aspects des propriétés des associations piles à combustible. Nous considérons des piles à combustibles PEM de 200 W constituées de stacks de 20 cellules dont la caractéristique statique est donnée la *Figure IV- 2*

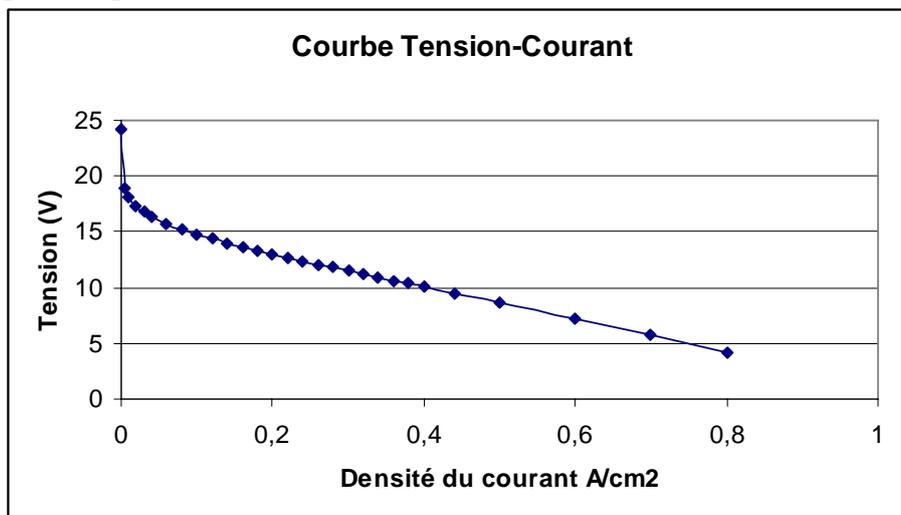


Figure IV- 2 : Caractérisation d'un stack à $T = 53^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ bars}$

Quelques propriétés de leur association électrique en série ou en parallèle sont étudiées par simulation en exploitant l'association des modèles bond graph respectifs ainsi qu'indiqué sur la *Figure IV- 2*. Nous considérons dans les deux cas que l'association est connectée à une charge électrique se comportant comme une source de courant. Il en résulte des répartitions différentes des causalités comme indiqué sur les figures a et b. En association série les deux stacks, en causalité à flux imposé, imposent leur effort respectif. En association parallèle, seul l'un des stacks peut imposer la tension (ici le stack2), l'autre la subissant.

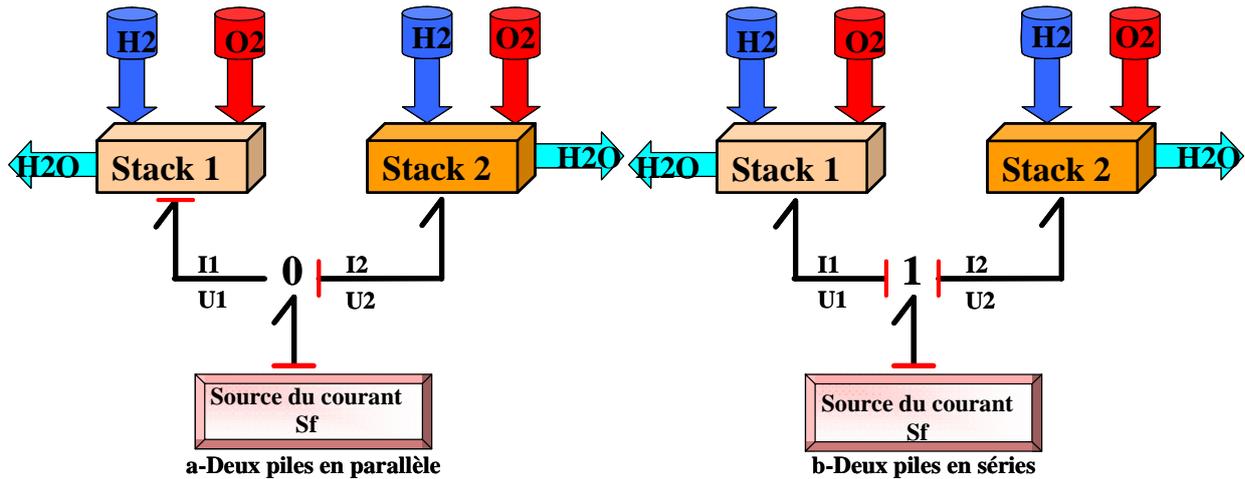


Figure IV- 3: Connexion des modèles de deux stacks associés en parallèle ou en série

IV.2.1. Association de deux stacks en parallèle

Nous considérons l'association des deux stacks PEM connectés électriquement en parallèle. Cette connexion se fait par une jonction « 0 » comme le montre la *Figure IV- 4*. Nous étudions l'influence de la variation de la température et de la pression sur le fonctionnement de chaque stack.

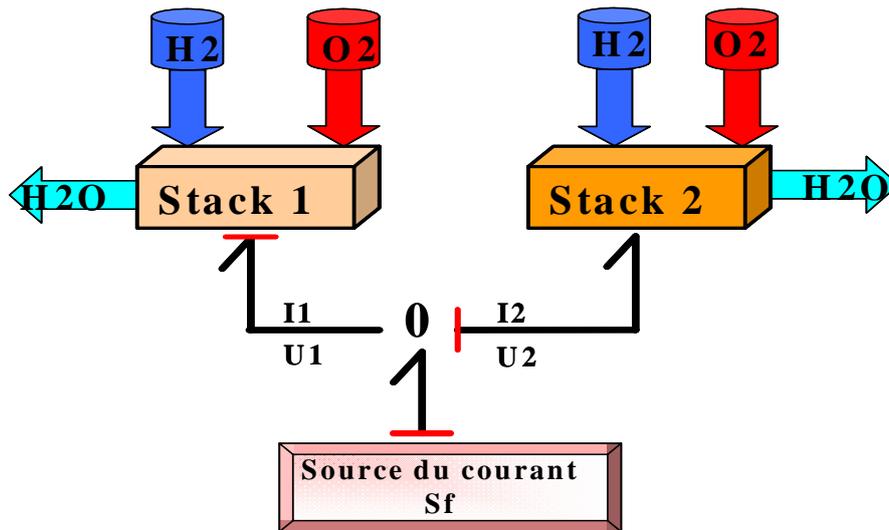


Figure IV- 4: Association de deux stacks en parallèle

IV.2.1.1. Influence de la pression de fonctionnement

Les deux piles sont alimentées par une source de courant commune de valeur 15A (cette valeur correspond à la valeur nominale du courant). Les modèles bond graph de chaque pile sont connectés séparément en fixant la valeur de la résistance de convection $R_{conv} = 47 K.W^{-1}$ pour le système de refroidissement, pour avoir une température de 326K sous un courant $I_1+I_2=15A$ correspondant à la densité du courant $0.3A.cm^{-2}$ sur la caractéristique du stack (cf. ; *Figure IV- 2*).

Nous simulons l'influence de variations de pressions sur le stack N° 1.

La *Figure IV- 5* montre la variation des densités du courant lorsque la pression d'alimentation du stack 1 varie, les paramètres opératoires de deuxième stack étant fixés. Le courant du stack

I_1 augmente logiquement avec l'augmentation de la pression de fonctionnement. Cette variation peut être calculée par l'expression :

$$I_1 = 1.6028 \ln(P_1) + 6.3865 \quad \text{Avec} \quad \frac{\Delta i}{\Delta P} = 0.64 (A / Bars) \quad \text{IV-1}$$

La **Figure IV- 6** montre la variation de la température lorsque la pression du stack 1 varie après avoir fixé les paramètres opératoires du deuxième stack. Avec l'augmentation de la pression de fonctionnement, les pertes totales du stack1 augmentent ainsi que sa température de fonctionnement $\frac{\Delta T}{\Delta P} = 1.92 (^\circ C / Bars)$ (**Figure IV- 6** et **Figure IV- 7**), mais pour le stack2,

nous observons l'inverse : les pertes totales et la température de fonctionnement diminuent avec l'augmentation de la pression de fonctionnement du stack 1.

En analysant plus précisément les résultats des simulations, nous constatons que les pertes aux électrodes diminuent (pertes d'activations surtout du côté cathodique). Lorsque la pression de fonctionnement change, cela conduit à une augmentation de la tension des deux stacks améliorant les performances selon la loi de Nernst :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{finale}}{P_{initial}} \right) \quad \text{IV-2}$$

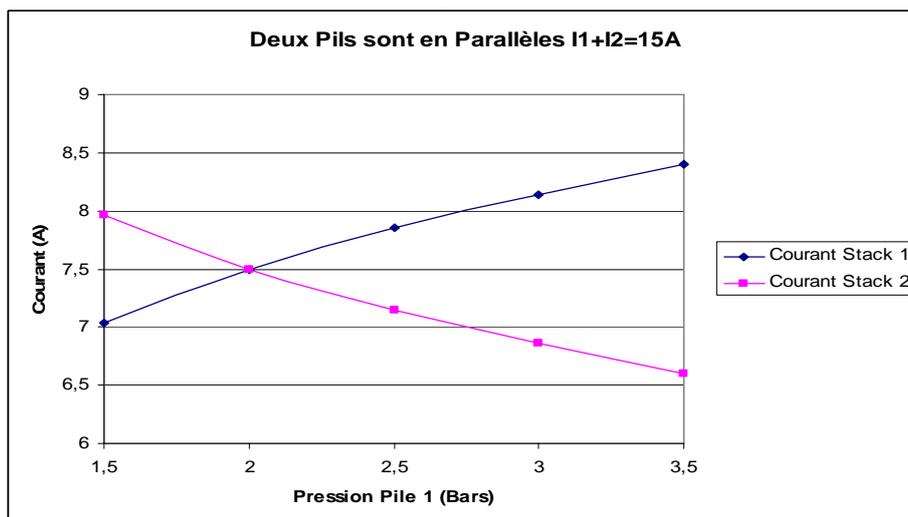


Figure IV- 5: Variation des courants de stacks avec la pression stack1

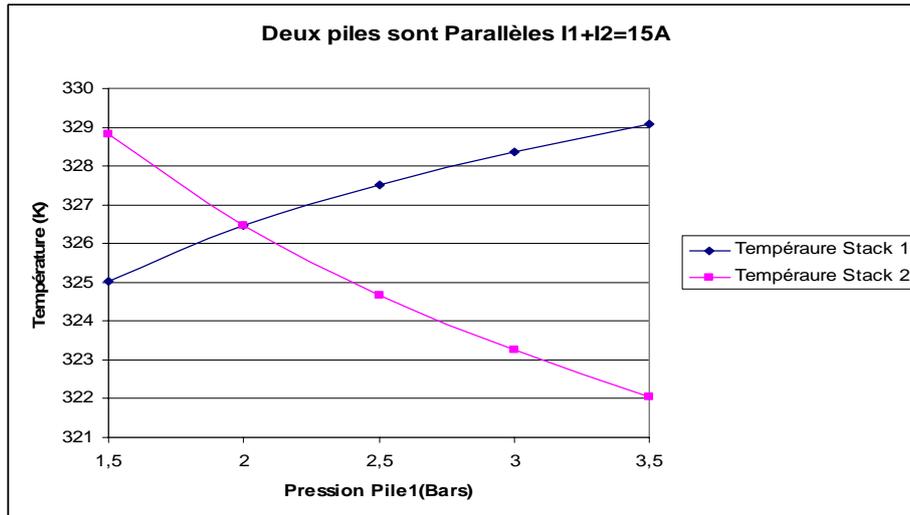


Figure IV- 6: Variation de la température des stacks avec la pression stack1

Nous pouvons cependant obtenir la même température de fonctionnement pour les deux stacks connectés en parallèles, malgré la variation de la pression de fonctionnement du premier stack, par un changement adapté du coefficient de convection selon la formule suivante :

$$R_{conv} = \frac{1}{\text{coefficient} \times S} \quad \text{IV-3}$$

Cela revient à agir sur le système de refroidissement, par exemple avec des ventilateurs à vitesse variable.

Alors, la simulation à température constante pour les deux stacks ($T_1=T_2=326\text{K}$) conduit au résultat de la **Figure IV- 8**. Le courant du stack 1 augmente avec la pression et cette variation non linéaire peut être calculée par l'expression suivante :

$$I_1 = 2.2178 \ln(P) + 5.9561 \quad \text{IV-4}$$

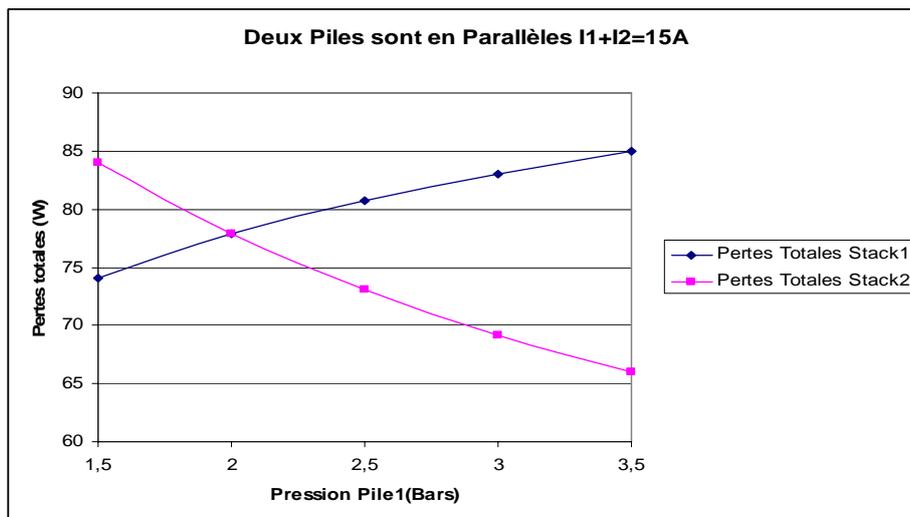


Figure IV- 7: Influence la variation de pression sur les pertes totales dans les stacks

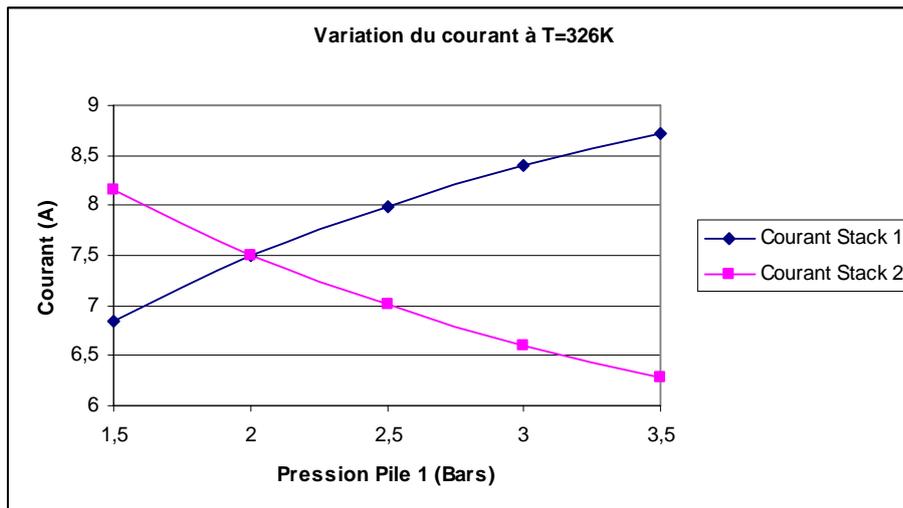


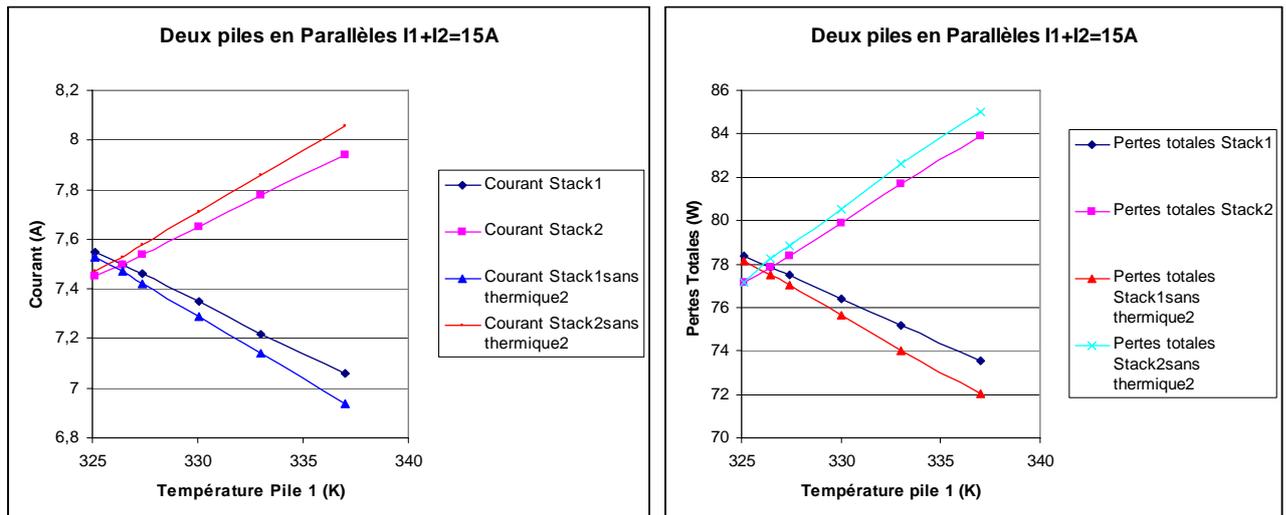
Figure IV- 8: Variation des courants des deux stacks connectés en parallèles ($I_1+I_2=I=15A$) à $T = 326K$ lorsque la pression stack 1 varie

IV.2.1.2. Influence de la température de fonctionnement

On considère maintenant deux stacks identiques connectées électriquement en parallèle dont les températures varient. Les deux piles sont alimentées par une source du courant commune de valeur : $I_1+I_2 = I=15A$. Comme la température varie, nous prenons en compte le modèle thermique de chaque stack. Le coefficient de convection du stack 2 est fixé à la valeur : $R_{conv - stack_2} = 47K.W^{-1}$, pour avoir une température de fonctionnement proche de 326K. On fait varier la température du stack1 en jouant sur le coefficient de convection du stack 1.

Nous constatons :

- Une diminution du courant du stack1 et l'augmentation du courant du stack1 comme le montre la Figure IV- 9a.
- L'augmentation des deux tensions anodiques et la diminution des deux tensions cathodiques.
- L'augmentation de la température de fonctionnement du stack1 conduit à chauffer également l'autre pile comme le montre la Figure IV- 9b car les paramètres de son système de refroidissement ne sont pas modifiés en simulation.



a- Influence variation de la T sur les courants *b- Influence variation de la T sur les pertes*
 Figure IV- 9: Influence la variation de la température sur des courants des stacks et leurs pertes

Si nous simulons à nouveau les deux piles connectées en parallèles en variant la température de fonctionnement de la première pile en jouant avec le coefficient de convection mais en fixant la température de fonctionnement de la deuxième pile à $T_2 = 326\text{K}$ par action sur son système de refroidissement, nous constatons naturellement un point d'équilibre différent caractérisé par :

- une augmentation du courant du deuxième stack simulé sans modèle thermique est plus grand que celui dans le stack2 simulé avec modèle thermique.
- le courant fourni par le stack1 est plus élevé lorsque le deuxième stack est simulé sans le modèle thermique couplé.
- les pertes du stack2 augmentent avec l'augmentation la température du premier stack et aussi avec l'augmentation son courant.

Bien que la température du stack2 soit fixée à $T_2 = 326\text{K}$ les pertes ohmiques (1) diminuent avec l'augmentation de la température du stack_1, ainsi que les pertes totales.

IV.2.2. Association de deux stacks en série

Nous considérons maintenant l'association des deux stacks PEM connectés électriquement en série. Cette connexion se fait par une jonction « 1 » comme le montre la Figure IV- 10 Les deux piles sont connectées à une source de courant. On voit que les deux stacks imposent la tension Nous étudions l'influence de la variation de la température de fonctionnement et de la pression sur le fonctionnement de chaque stack.

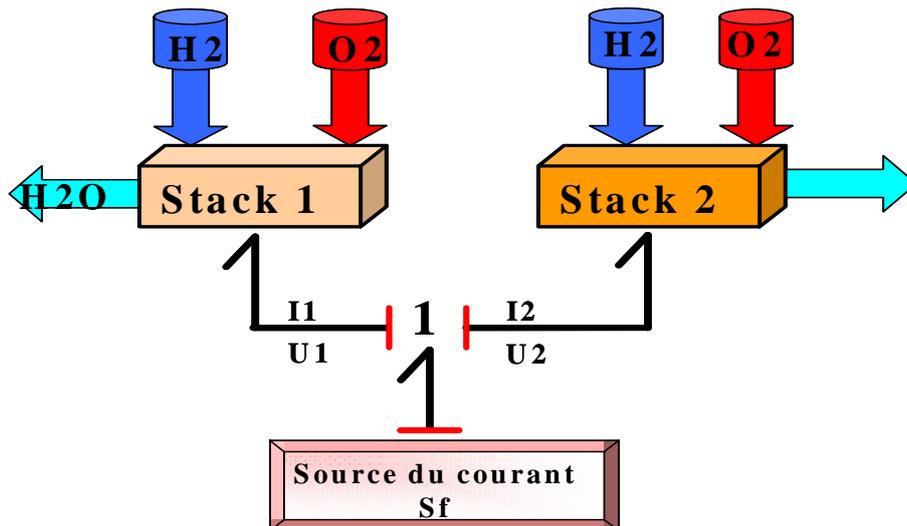


Figure IV- 10 : Deux stacks en série

IV.2.2.1. Influence de la variation de la pression de fonctionnement

Nous constatons qu'il n'y a pas d'influence de la variation de la pression d'alimentation du stack1 sur le fonctionnement du stack2 connecté électriquement en série, comme le montre la **Figure IV- 11**. En effet les piles ont seulement en commun le courant imposé par la source extérieure et sont donc en fait découplées.

La variation de la tension du stack-1 suit simplement la loi de Nernst selon la formule :

$$U_1 = 1.7362 \ln(P_1) + 10.236 \quad \text{IV-5}$$

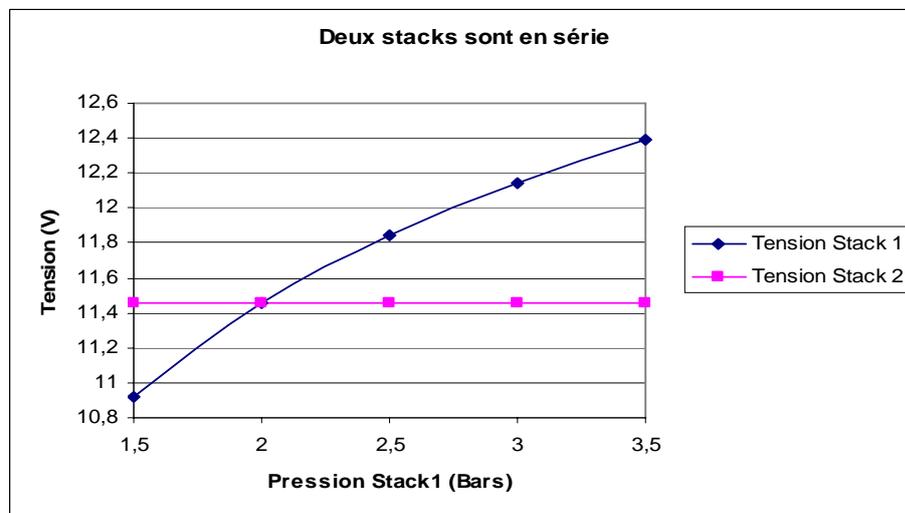


Figure IV- 11: Influence de la variation de pression du stack1 sur les tensions en connexion série

Avec l'augmentation de la pression du stack1, sa température diminue parce que ses pertes totales diminuent (cf. **Figure IV- 12** et **Figure IV- 13**).

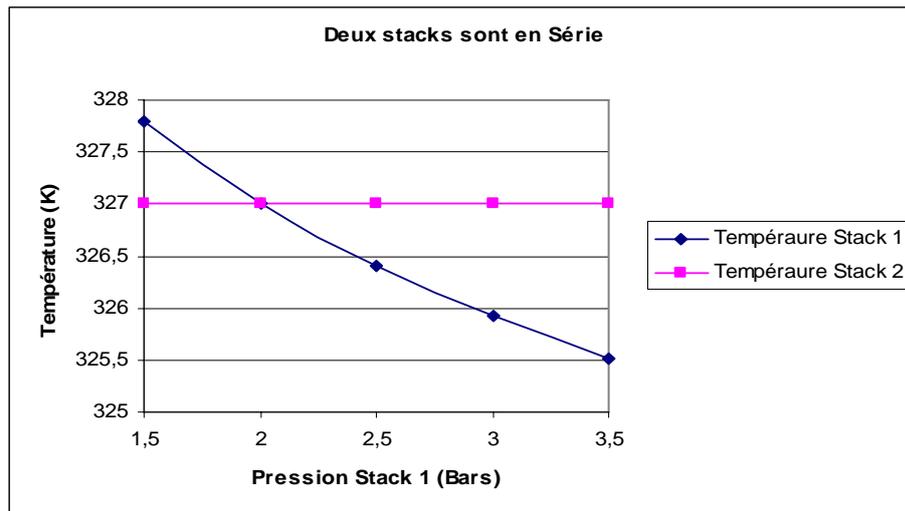


Figure IV- 12: Influence de la pression

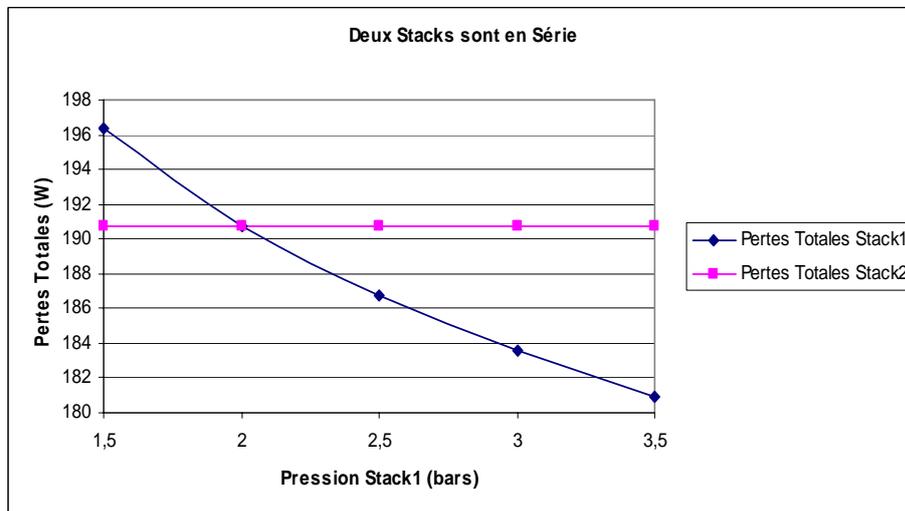


Figure IV- 13: Influence de la variation de pression

IV.2.2.2. Influence de la variation de la température de fonctionnement

Nous pouvons faire varier la température ambiante dans le modèle Bond Graphs. Les résultats sont donnés sur les figures *Figure IV- 14* et *Figure IV- 15*. Nous observons à nouveau que les piles apparaissent bien découplées dans ce mode d'alimentation.

En outre, nous constatons que :

- L'augmentation des pertes totales d'une pile avec l'augmentation de sa température de fonctionnement
- Les pertes ohmiques du stack1 décroissent avec l'augmentation de sa température de fonctionnement, la résistivité de la membrane diminuant

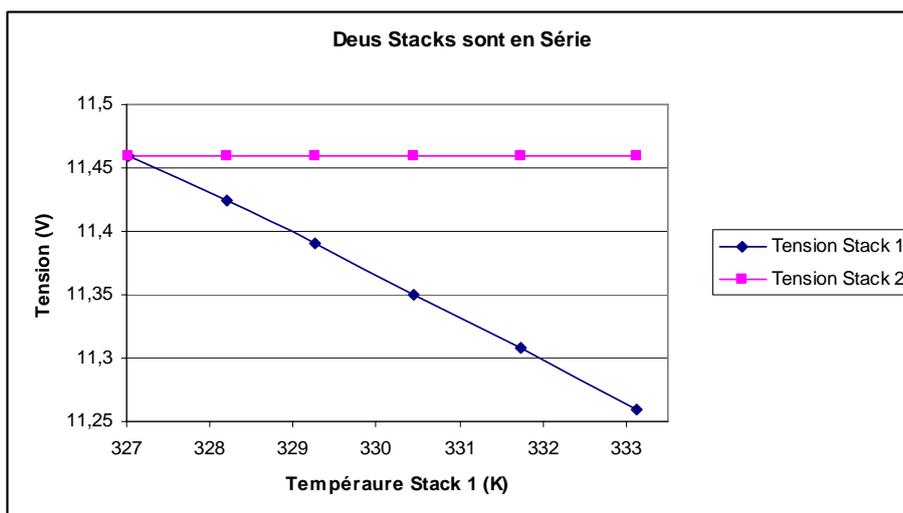


Figure IV- 14: Influence de variation de la température

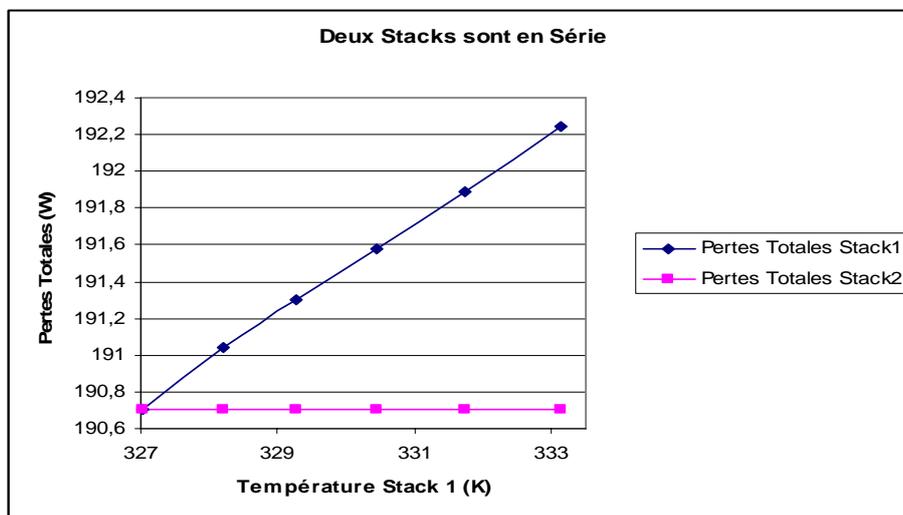


Figure IV- 15: Influence de variation de la température

IV.2.3. Bilan de l'étude des associations piles à combustible

Une étude systématique de l'association de piles PEM peut être menée au moyen des modèles Bond Graph développés. Nous en avons illustré quelques aspects pour l'association de deux stacks identiques connectées soit en série, soit en parallèle en simulant des conditions opératoires de pression et de température différentes pour en évaluer l'influence. Le **Tableau IV- 1** résume les résultats obtenus.

	Deux stacks en Parallèles		Deux stacks en série	
	Augmentation pression Stack 1	Augmentation Température Stack1	Augmentation pression Stack 1	Augmentation Température Stack1
Courant Stack1 (A)	Augmentation non linéaire	Augmentation linéaire		
Tension Stack 1 (v)		Diminution	Augmentation non linéaire	Diminution linéaire
Température Stack1(K)	Augmentation non linéaire		Diminution non linéaire	
Pertes totales Stack1(W)	Augmentation non linéaire	Augmentation linéaire	Diminution non linéaire	Augmentation linéaire
Pression Stack1 (Bars)		Constante		
Courant Stack 2 (A)	Diminution non linéaire	Diminution linéaire		
Tension Stack2 (v)		Diminution	Constante	Constante
Température Stac2(K)	Diminution non linéaire		Constante	Constante
Pertes totales Stack2(W)	Diminution non linéaire	Diminution linéaire	Constante	Constante

Tableau IV- 1: Influence des variations des paramètres opératoires sur deux stack associés soit en série, soit en parallèle pour un point de fonctionnement représentatif

IV.3. Etudes d'associations d'électrolyseurs

De façon comparable aux études présentées au paragraphe précédent, nous avons exploité les modèles développés pour étudier par simulation l'association de deux stacks électrolyseurs PEM soit en série, soit en parallèle, avec les déséquilibres résultant des conditions opératoires. On considère deux stacks de mêmes puissances 50W commercialisés par la société H-TEC sous la référence StaXX7. Les données du constructeur caractéristiques sont indiquées dans le **Tableau IV- 2**

Type du stack	StaXX7 (h-tec)
Surface active d'une cellule cm ²	7 cellules de 16cm ²
Puissance W	50W à 14 V _{DC}
Voltage V _{DC}	10 -14
Courant A _{DC}	0 - 4
Production d'hydrogène cm ³ /min	230

Tableau IV- 2: Quelques caractéristiques de l'électrolyseur PEM H-TEC StaXX7

La *Figure IV- 16* donne la caractéristique tension-courant obtenue expérimentalement au laboratoire et la caractéristique simulée au moyen du modèle présenté au chapitre précédent.

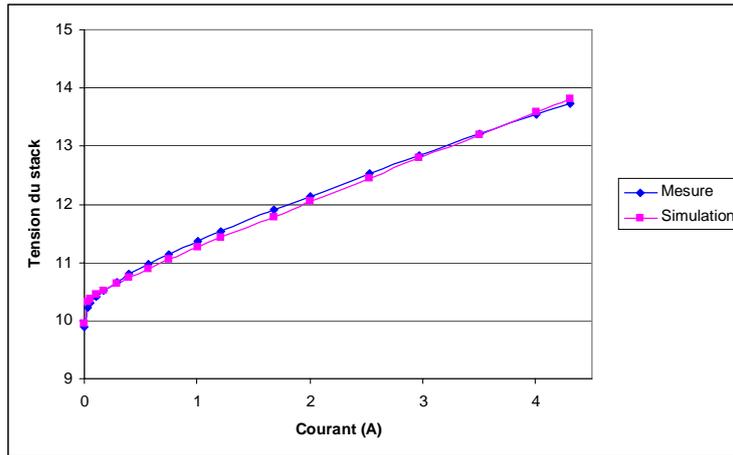
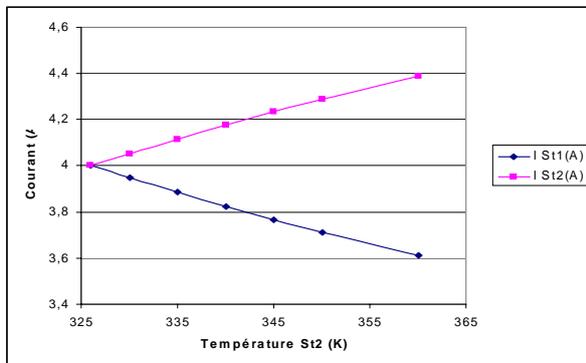


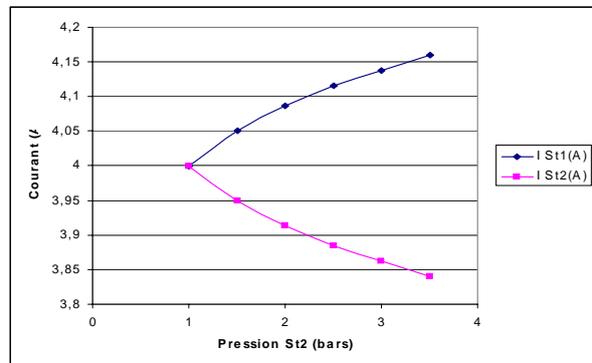
Figure IV- 16 : Caractéristique tension-courant du stack électrolyseur PEM H-TEC StaXX7

IV.3.1. Association électrique en parallèle de deux stacks électrolyseurs PEM de 2×50W et influences des paramètres opératoires

Nous étudions par simulation l'association électrique parallèle des deux stacks électrolyseurs STAXX7. Nous conservons les paramètres opératoires du premier stack1, et nous faisons varier la pression et la température du stack2 comme le montre la Figure IV- 17. La puissance électrique consommée par les deux stacks associés en parallèle augmente lorsque la pression du second stack augmente (Cf. Figure IV- 17b). Cette faible augmentation est liée à l'influence de la loi de Nernst. En revanche cette puissance diminue lorsque la température augmente. Ces observations nous aident à identifier l'optimum du couplage entre stacks associés avec un générateur photovoltaïque, comme nous le verrons dans la suite.

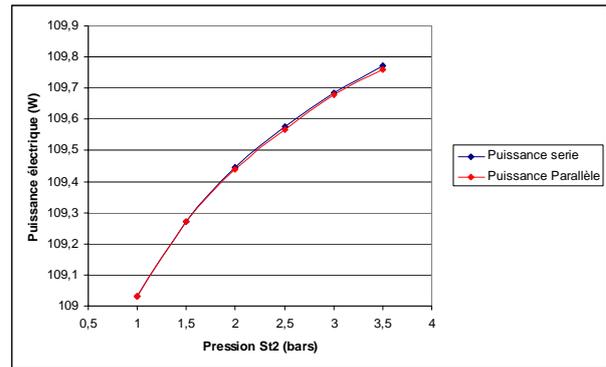
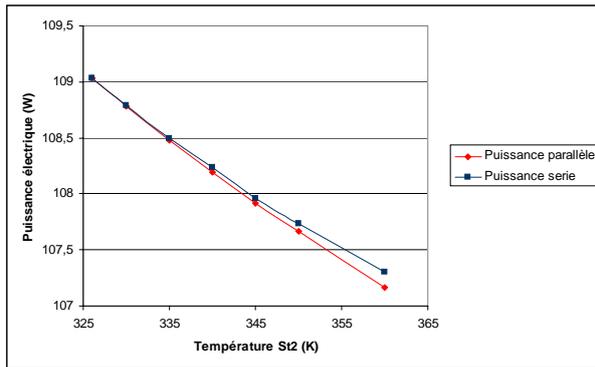


a- Variation de la température du stack 2



b- Variation de la pression du stack 2

Figure IV- 17: Association de deux stacks électrolyseurs en parallèle avec variation des paramètres opératoires



a- Variation de la température du stack2 b- variation de la pression du stack2
Figure IV- 18: Influence des paramètres opératoires sur la puissance électrique (montage série et parallèle)

IV.4. Associations d'électrolyseurs PEM aux générateurs photovoltaïques

L'énergie du rayonnement solaire parvenant au sol peut être exploitée pour un usage thermique ou pour produire de l'électricité par deux voies principales, éventuellement couplées : thermodynamique ou photovoltaïque. On estime exploitable une part maximale représentant une puissance moyenne continue de 600 TW, soit une énergie annuelle de l'ordre de cinq millions de TWh, soit encore 30 fois la consommation énergétique mondiale en 2002 (0.15 millions de TWh). Plus précisément l'énergie reçue en moyenne annuellement sur le sol français est supérieure à 1 MWh/m². La consommation moyenne d'électricité d'un ménage (hors chauffage), d'environ 3500 kWh/an, serait donc théoriquement couverte par 35 m² de capteurs énergétiques à 10% de rendement global, ce qui est technologiquement réalisable aujourd'hui. Et avec ce même rendement de 10%, 5000 km² de capteurs, soit 50% des surfaces couvertes par les toitures en France, produirait annuellement... 500 TWh, soit l'équivalent de la production totale d'électricité française. Même si cela est techniquement et économiquement irréalisable à une telle échelle à court terme, on mesure bien par ces évaluations globales tout le potentiel à long terme du gisement d'énergie solaire largement inexploité à ce jour.

La voie photovoltaïque est jusqu'à présent la plus satisfaisante pour produire de l'électricité solaire sur les sites les plus variés. Mais en dehors du domaine spatial et malgré les espoirs suscités par les nombreux avantages potentiels de cette nouvelle source d'énergie électrique, celle-ci ne s'est pas encore imposée en raison d'obstacles techniques et économiques. En effet, le coût du kilowatt heure produit, actuellement compris entre 0.15 et 0.6 Euros, reste beaucoup plus élevé qu'avec les technologies classiques, sauf situation très particulière éloignée d'un réseau. Mais depuis quelques années plusieurs programmes volontaristes de valorisation de cette forme d'énergie, particulièrement au Japon et en Allemagne, ont permis un véritable décollage maintenant significatif d'une production d'électricité photovoltaïque décentralisée par de petites unités connectées au réseau de façon répartie.

Tout se passe alors comme si le réseau servait de tampon ou de stockage, ce qui n'est acceptable que si la puissance PV reste faible devant celle du réseau. A terme un stockage énergétique local et une gestion d'énergie adaptée dans un système « **hybridé** » sera nécessaire. Et ainsi que nous l'avons rappelé au début de ce chapitre, l'hydrogène énergie constitue un vecteur potentiel très prometteur pour le stockage d'énergie solaire par électrolyse de l'eau à partir d'électricité photovoltaïque. Nous nous sommes donc intéressés à cette voie principalement par simulation dans le but d'aborder ce problème, les conditions

matérielles requises pas une étude expérimentale de puissance n'étant pas réunies au laboratoire au cours de notre thèse. Pour cela, nous avons repris et adapté des modèles développés au laboratoire.

IV.4.1. Modélisation du générateur photovoltaïque en Bond Graph

Le générateur PV est constitué de nombreuses cellules photovoltaïques connectées en série pour augmenter la tension et en parallèle pour augmenter le courant à débiter. Le modèle électrique d'une cellule photovoltaïque utilisé est un modèle mono-diode. Il correspond à une source de courant en parallèle avec une diode (Figure IV- 19). Nous modélisons également les chutes ohmiques et les courants de 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 Ω – 30 Ω).
- Une résistance en série (R_s) modélise les pertes aux contacts et aux connections. Elle est normalement très petite.

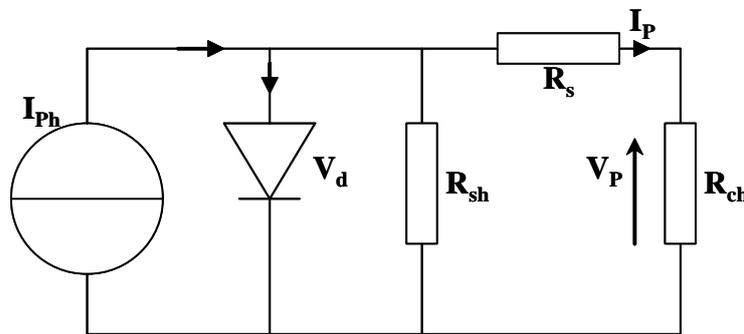


Figure IV- 19:Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

Les générateurs photovoltaïques sont modulaires et le choix de la caractéristique globale du générateur photovoltaïque dépend du point de fonctionnement requis par les composants associés (batterie, convertisseur, électrolyseur..).

La caractéristique courant- tension d'une cellule est donnée par la relation :

$$I_p = I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{V_p + R_s I_p}{V_T} \right) - 1 \right) - \frac{V_p + R_s I_p}{R_{sh}} \quad \text{IV-5}$$

$$V_T = \frac{nK_B T}{q} \quad \text{IV-6}$$

Avec

- I_p : Courant de saturation
- I_s : Courant d'obscurité des porteurs minoritaire
- I_{ph} : Courant de photons
- R_s : Résistance série
- R_{sh} : Résistance shunt
- V_T : Potentiel thermodynamique
- T : Température de la jonction (K)
- n : Facteur d'idéalité
- K_B : Constante de BOLTZMAN ($1,38.10^{-23} \text{ j.K}^{-1}$)

- q : Charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19} C$)

La caractéristique du générateur photovoltaïque est obtenue à partir de celle d'une cellule, pour N_s cellules montées en série et N_p montées en parallèle, la relation du courant lié à la tension est la suivante :

$$I_p = N_p \left[I_{ph} - I_s \left(\exp \left(\frac{1}{V_T} \left(\frac{V_p}{N_s} + \frac{R_s I_p}{N_p} \right) \right) - 1 \right) \right] - \frac{N_p V_p}{N_s R_{sh}} - \frac{R_s I_p}{R_{sh}} \quad \text{IV-7}$$

La puissance produite par le générateur photovoltaïque est donnée par :

$$P_p = V_p I_p \quad \text{IV-8}$$

Nous exploitons le formalisme Bond Graph pour modéliser un générateur photovoltaïque équivalent à des cellules connectées en séries et en parallèles.

Le générateur est modélisé par une source de flux « S_f » en parallèle avec une diode représentée par une résistance « R_d » et la résistance « R_{sh} », l'ensemble est suivi de la résistance « R_s ». Le Bond graph est alors représenté par la *Figure IV- 20*.

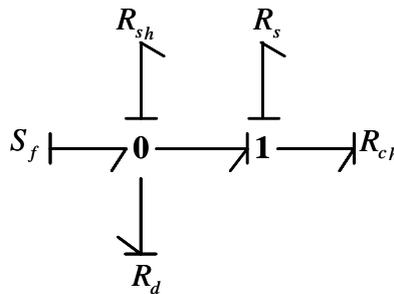


Figure IV- 20:Modèle Bond Graph du générateur photovoltaïque

En exploitant le modèle Bond Graph avec le logiciel 20-sim, nous obtenons les caractéristiques tension-courant non linéaires (*Figure IV- 21*) d'un module photovoltaïque MPV constitué de 30 cellules connectées en série.

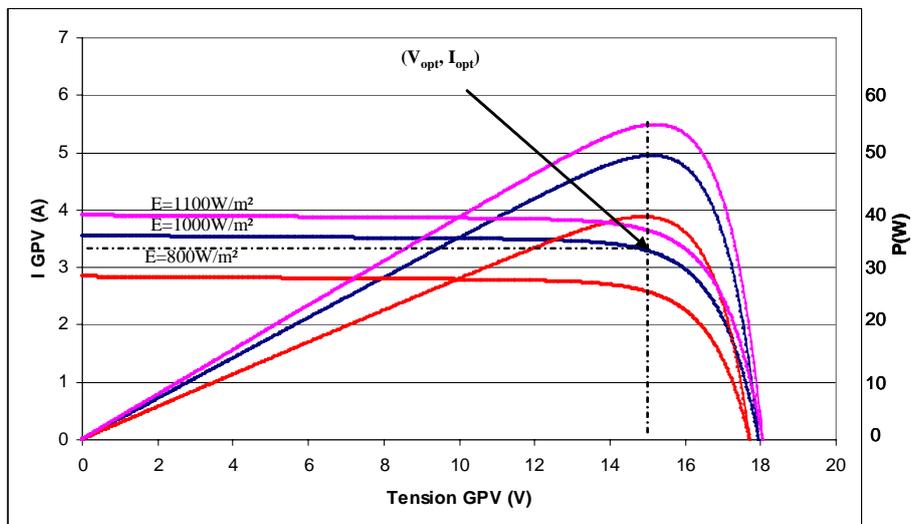


Figure IV- 21:Caractéristiques tension-courant puissance-tension pour différents ensoleillements

La **Figure IV- 21** montre ainsi la puissance en fonction de la tension pour différents niveaux d'éclairement. A partir de cette figure, nous pouvons déterminer la puissance maximale, pour les conditions de fonctionnement standards appelées « crête » : ($E = 1000W / m^2, T = 25^{\circ}C$), $P_{max} = 50W$ ($V_{opt} = 15V, I_{opt} = 3.4A$).

Le facteur de forme FF du générateur photovoltaïque est défini par le rapport entre la puissance maximale et le produit de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit [RIDAHA] :

$$FF = \frac{V_{opt} I_{opt}}{V_{co} I_{cc}} \quad \text{IV-9}$$

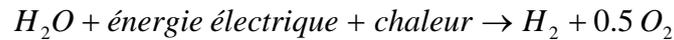
Ce facteur représente la déviation de la courbe tension-courant par rapport à un rectangle qui correspond à la photopile idéale. Dans notre modèle, après une identification des différents paramètres par simulation, ce facteur vaut :

$$FF = \frac{V_{opt} I_{opt}}{V_{co} I_{cc}} = \frac{15 \times 3.4}{18 \times 3.6} = 0.78 \quad \text{IV-10}$$

Dans notre étude, l'énergie électrique délivrée par le générateur photovoltaïque est fournie à l'électrolyseur d'eau pendant la journée pour produire et stocker de l'hydrogène et de l'oxygène.

IV.4.2. Couplage direct du générateur photovoltaïque avec un électrolyseur PEM

Le couplage du générateur PV à un électrolyseur débitant dans des réservoirs permet de stocker l'énergie électrique fournie par le générateur photovoltaïque, pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène par l'électrolyseur selon la réaction de décomposition de l'eau :



Il y a deux choix pour connecter l'électrolyseur : soit par couplage direct, soit par couplage via un MPPT.

En couplage direct sans MPPT active, il faut déterminer le nombre de cellules photovoltaïques nécessaires en série et en parallèle pour alimenter correctement l'électrolyseur avec une conversion photovoltaïque proche de l'optimum. Dans notre cas, pour un stack électrolyseur de sept cellules en série avec une puissance de 50W, nous avons besoin d'environ 30 cellules en série. En effet, chaque cellule de l'électrolyseur PEM nécessite quatre ou cinq cellules photovoltaïques en série pour assurer la tension de fonctionnement de la cellule de l'électrolyse.

La **Figure IV- 22** montre la caractéristique du module photovoltaïque de 30 cellules pour un ensoleillement de 1000W/m² à une température de 25°C et celle de l'électrolyseur (la simulation est effectuée aux conditions P = 1bar, T = 326K avec le modèle Bond Graph de l'électrolyseur PEM d'eau présenté auparavant)

Dans ces conditions, le point d'intersection est ($V_f = 13.33V, I_f = 3.5A$).

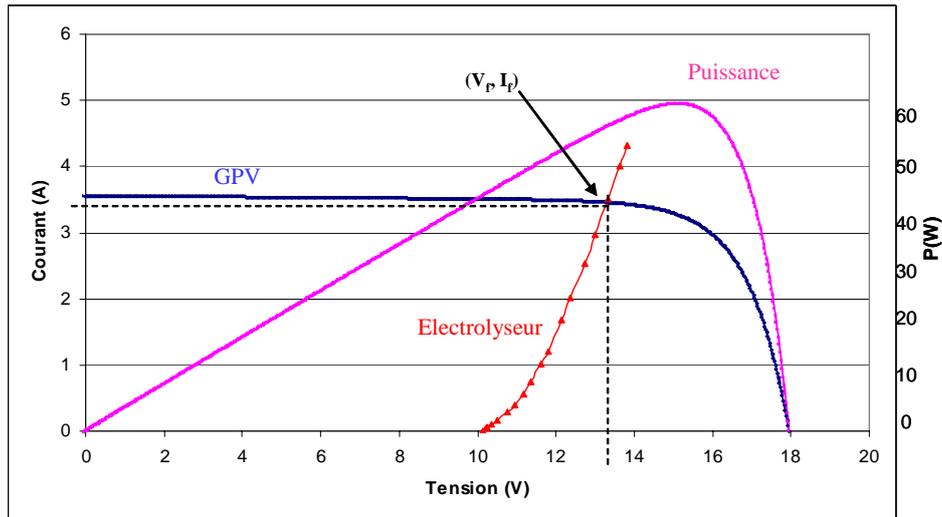


Figure IV- 22:Caractéristiques tension-courant d'un stack d'électrolyse de 7 cellules en série et du module photovoltaïque de 30 cellules permettant une alimentation au fil du soleil par couplage direct

IV.4.3 Couplage du générateur photovoltaïque avec un électrolyseur PEM via un MPPT

Avec les variations d'éclairement et de température la caractéristique utile du générateur photovoltaïque est variable. Ces variations influencent le niveau de production de l'hydrogène et de l'oxygène.

Suivant les conditions de fonctionnement, la puissance maximum délivrée par le générateur photovoltaïque ne se situe pas au même point de fonctionnement. Pour optimiser la puissance fournie par le champ photovoltaïque, il faut donc rajouter un convertisseur statique muni d'une commande qui adapte le point de fonctionnement du générateur pour toujours conserver une puissance maximale : c'est le système MPPT (Maximum Power Point Tracking).

En Bond Graph, nous modélisons le MPPT par un élément « MTF » (transformateur contrôlé par rapport cyclique).

Le système MPPT est modélisé par les relations suivantes :

$$V_E = V_{opt|1000W/m^2, 298K} - K_{G1} \frac{\text{Log}(1000/E)}{\text{Log}(K_{G2})} \quad \text{IV-11}$$

$$V_T = V_E - K_T(T - 25) \quad \text{IV-12}$$

$$V_{elec} = N_s V_T \quad \text{IV-13}$$

$$I_{elec} = \frac{V_{GPV} \cdot N_s \cdot V_T \cdot \eta}{V_{elec}} \quad \text{IV-14}$$

Avec

- V_{opt} : Tension optimale pour une cellule photovoltaïque 0.504 (V)
- E : Eclairement 1000W/m²
- V_{elec} : Tension de l'électrolyseur
- V_{GPV} : Tension produite par le générateur photovoltaïque
- K_{G1} : Constante proportionnelle logarithmique (effet de l'éclairement) : $K_{G1}=0.025$.
- K_{G2} : Constante proportionnelle logarithmique (effet de l'éclairement) : $K_{G2}=2$.
- K_T : Constante proportionnelle thermique : $K_T=0.022$.
- η : Rendement moyen 95%
- I_{elec} : Courant de l'électrolyseur

- N_s : Nombre de cellules photovoltaïques en série
- T : Température ambiante en °C

Nous remarquons que le système MPPT dépend de la température et de l'ensoleillement. Nous considérons que l'entrée du convertisseur est connectée au générateur photovoltaïque et sa sortie couplée avec l'électrolyseur.

Dans le cas idéal, en négligeant les pertes produites par les éléments de circuit, la puissance d'entrée P_e est égale à la puissance de sortie P_s .

$$P_e = P_s \Rightarrow V_e I_e = V_s I_s \quad \text{IV-15}$$

Le rapport de transformation α est donné par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{I_{elect}}{I_{PV}} = \frac{V_{PV}}{V_{elect}} \quad \text{IV-16}$$

Ce facteur varie de 0 à 1.

Si dans le cas idéal [MUHIDA], le rendement du convertisseur $\eta_{MPPT} = 1$, il atteint généralement 95% en pratique avec les convertisseurs actuels.

Le modèle du MPPT utilisé tient compte des pertes dans le convertisseur, pertes proportionnelles à la puissance. La relation précédente devient alors :

$$V_e \cdot I_e \cdot \eta_{MPPT} = V_s \cdot I_s \quad \text{IV-17}$$

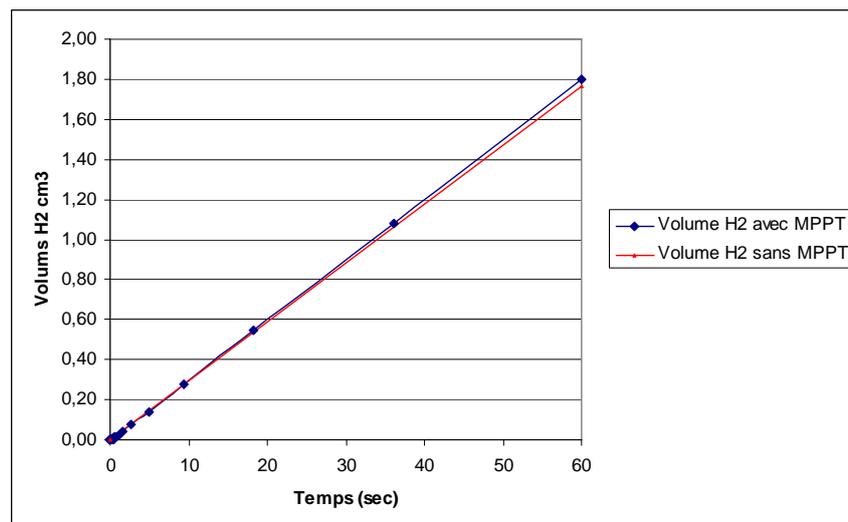


Figure IV- 23: Production d'hydrogène par un électrolyseur avec/sans MPPT

Dans les conditions standards crêtes ($E = 1000W / m^2, T = 25^\circ C$), la Figure IV- 23 montre la production comparée d'hydrogène pour les deux cas : sans MPPT et avec un MPPT : nous observons que la production d'hydrogène avec un MPPT permet un gain d'environ $0.3cm^3/min$. Mais le système est plus complexe et plus coûteux. Il faudrait évaluer et comparer ces performances pour l'ensemble des conditions réelles [BARBIR], [HELMUT].

IV.4.4 Optimisation du couplage entre le générateur photovoltaïque et l'électrolyseur

Il est essentiel que l'électrolyseur utilise le maximum de la puissance disponible délivrée par le module PV afin de réaliser un système solaire-hydrogène à bon rendement énergétique et à coût réduit. La performance optimale alliant le coût minimum par unité est obtenue en faisant fonctionner l'électrolyseur avec le système MPPT. S'il était possible de s'abstenir du convertisseur DC-DC l'attraction économique des systèmes solaire-hydrogène serait

améliorée. Nous pouvons estimer les meilleures conditions de couplage avec des dispositifs disponibles [PAUL].

Nous réalisons par simulation un couplage en parallèle de deux modules PV constitués de 30 cellules en série avec deux électrolyseurs PEM (2×50W) mis en parallèle : en couplage direct et via un système MPPT (cf. *Figure IV- 24*).

Les pertes de puissance, ΔP_{PV} résultent du couplage direct ou indirect des panneaux solaires avec des électrolyseurs PEM. La relation est donnée par :

$$\Delta P_{PV} = P_E^{MPPT} - P_E^{EL} \tag{IV-18}$$

Avec :

P_E^{MPPT} : Puissance solaire délivrée par les panneaux solaire en présence du système MPPT à ensoleillement E.

P_E^{EL} : Puissance des électrolyseurs à ensoleillement E

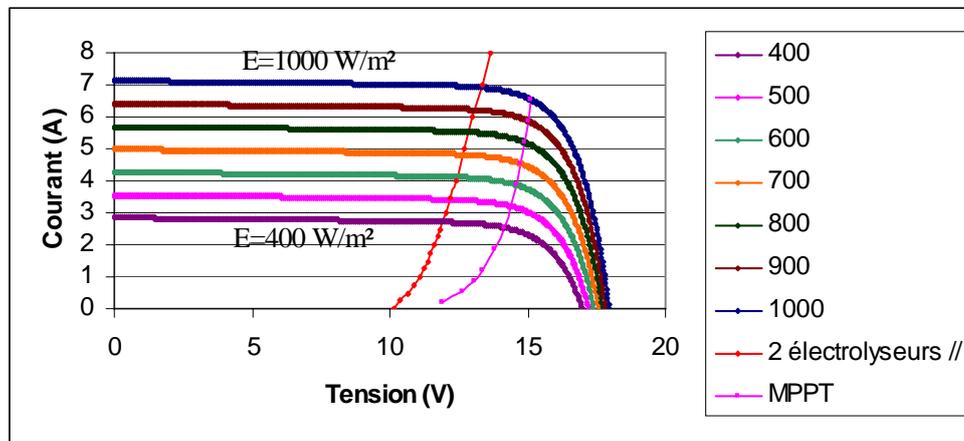


Figure IV- 24 : Couplage des 2 panneaux solaires en parallèle avec 2 électrolyseurs en parallèle (//) avec et sans MPPT

Le **Tableau IV- 3** montre le pourcentage de puissance délivrée aux électrolyseurs et les pertes de puissance :

$$\Delta P_{PV} \% = \frac{P_E^{MPPT} - P_E^{EL}}{P_E^{MPPT}} \% \text{ pour différents ensoleillements.}$$

	E=400 (W/m ²)	E=500 (W/m ²)	E=600 (W/m ²)	E=700 (W/m ²)	E=800 (W/m ²)	E=900 (W/m ²)	E=1000 (W/m ²)
P_E^{MPPT} W	35.972	46.156	56.491	66.951	77.4995	88.160	98.885
P_E^{EL} W	32.274	41.561	51.133	60.978	71.094	81.437	92.018
$\Delta P_{PV} \%$	10.28	9.96	9.48	8.92	8.27	7.63	6.94

Tableau IV- 3: Couplage parallèle de 2 modules solaires avec 2 électrolyseurs PEM en parallèle

Afin d'étudier le couplage des panneaux solaires en série avec les deux électrolyseurs PEM (également associés en série), nous utilisons quatre panneaux solaires (chaque module est composé de 30 cellules en série) pour fournir la tension nécessaire aux électrolyseurs.

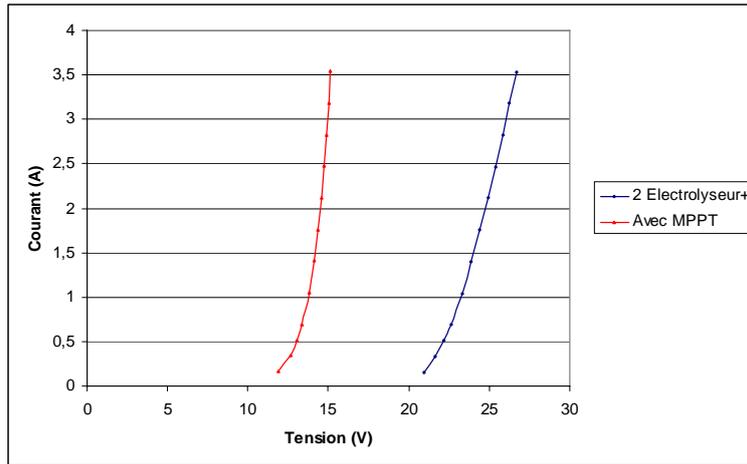


Figure IV- 25 : Couplage des 2 électrolyseurs en série (+) avec 4 panneaux solaires associés en série (avec/sans MPPT)

	E=400 (W/m ²)	E=500 (W/m ²)	E=600 (W/m ²)	E=700 (W/m ²)	E=800 (W/m ²)	E=900 (W/m ²)	E=1000 (W/m ²)
P_E^{MPPT} W	19.865	25.32	30.85	36.45	42.11	47.79	53.79
P_E^{EL} W	33.43	42.86	52.57	62.61	72.89	83.5	94.35
ΔP_{PV} %	68.27	69.28	70.40	71.75	73.75	74.71	76.27

Tableau IV- 4: Couplage des 4 panneaux solaires en série avec 2 électrolyseurs PEM en série

En comparant le Tableau IV- 3 et le Tableau IV- 4 ainsi que les figures (Figure IV- 24) et (Figure IV- 25), nous constatons que le couplage optimal entre modules panneaux solaires et électrolyseurs PEM est de deux panneaux solaires en parallèles associés à deux électrolyseurs PEM en parallèle. Les pertes dues à l'ensoleillement sont de 6.94% (E=1000W/m²).

En revanche, pour un couplage direct, nous constatons que la puissance des électrolyseurs monte de 92.018W pour une association parallèle/parallèle à la puissance 94.35W pour une association série/série au même ensoleillement. Donc le choix du couplage des panneaux solaires en série avec des électrolyseurs mis en série est le bon.

Nous avons comparé deux cas de couplage entre des modules PV et des électrolyseurs PEM. Ce type d'étude sera utile afin de sélectionner le meilleur couplage du système photovoltaïque avec des électrolyseurs montés en parallèle/série ou bien série/parallèle pour optimiser le système solaire-hydrogène.

IV.5. Système énergétique hybride solaire avec stockage d'hydrogène

En raison des fluctuations journalières et saisonnières du rayonnement solaire, une production électrique basée sur le solaire nécessite théoriquement une grande capacité de stockage. Aussi, ce type de générateur est souvent combiné à d'autres sources électriques dans des systèmes hybrides. L'association de panneaux photovoltaïques avec des générateurs à énergies fossiles présente souvent une alternative pour l'approvisionnement du réseau public ou d'une charge électrique [GOETZBERGER]. De tels systèmes utilisent également conventionnellement des batteries d'accumulateurs comme stockage, ce qui est pénalisant en coût et maintenance.

Un système énergétique hybride composé de modules photovoltaïques, d'électrolyseurs et de pile à combustible, raccordés au réseau devient un système à énergie renouvelable dont l'exploitation technique ne nécessite théoriquement que peu de maintenance. L'électricité produite par les capteurs photovoltaïques (DC) est convertie en courant alternatif par un onduleur (DC/AC) qui régule l'énergie produite afin de la rendre utilisable. L'électricité produite alors sur le réseau permet un fonctionnement des consommateurs sans interruption.

IV.5.1. Architecture du système considéré

Dans les systèmes réels, la gestion de l'énergie produite et consommée par les différents composants au cours de leur fonctionnement est généralement assurée par un composant central, auquel les appareils sont connectés via divers convertisseurs.

Dans tout système électrique, les divers appareils qui le composent sont généralement raccordés à un réseau. Le type de réseau (continu ou alternatif) dépend de sa taille et de l'application préférée [LABBE].

Dans le cas du système isolé ou îloté, l'architecture avec réseau ou bus continu DC peut être utilisée. Tous les composants y sont connectés selon la *Figure IV- 26* qui montre le système étudié.

L'architecture du système considéré, comporte :

- Un générateur photovoltaïque GPV connecté au bus via un convertisseur DC/DC.
- Un onduleur monophasé qui permet de convertir les grandeurs continues en grandeurs alternatives pour assurer l'alimentation de la charge AC
- Un électrolyseur PEM de puissance 50W connecté au générateur photovoltaïque via un convertisseur DC/DC
- Une batterie connectée directement en parallèle au bus DC. Sa tension varie entre 44 et 56V, selon l'état de charge et le régime de fonctionnement des batteries. Ce choix permet d'économiser un convertisseur entre la batterie et le bus DC.

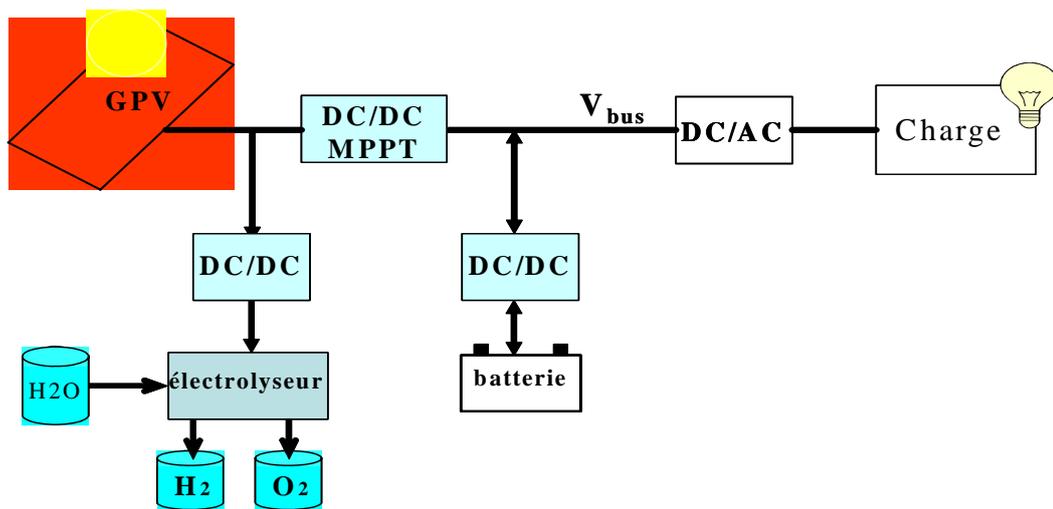


Figure IV- 26 : Architecture du système considéré

Dans cette architecture, l'électrolyseur est alimenté directement du générateur photovoltaïque via un convertisseur DC/DC pour éviter l'influence de l'état de charge de la batterie. Les produits de l'électrolyseur (H_2 et O_2) seront utilisables pour une pile à combustible ou autre utilisation. L'étude d'un système complet avec une pile à combustible, trop complexe dans le

cadre de notre travail fait l'objet d'un travail de thèse suivant dans le cadre du projet ANR PEPITE.

IV.5.2. Modélisation de la batterie

Le stockage et la restitution d'énergie dans un accumulateur exploitent une réaction redox et procédé de conversion électrochimique qui permet de convertir directement une partie libre de l'énergie totale de réaction en énergie électrique ou inversement. Le potentiel à vide de l'accumulateur peut être exprimé sous la forme :

$$E_b = E_b^0 + \Delta E_b(E_{dc}) \quad \text{IV-19}$$

E_b^0 est la tension caractéristique de la réaction redox mise en jeu et le terme ΔE_b est fonction de l'état de charge de la batterie.

Cet état de charge est représenté par un élément de stockage « C » donc la loi constitutive dépend de la batterie et de son comportement électrique [YOON], [DALI], [BROWY].

En ajoutant les pertes par conduction dans les électrodes et dans l'électrolyte, nous obtenons le modèle Bond Graph de la batterie par la *Figure IV- 27*.

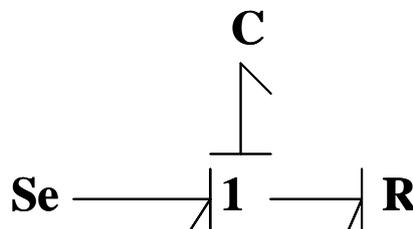


Figure IV- 27:Modèle Bond Graph de la batterie

Dans notre modèle la source de tension « Se » est de 40V, la tension nominale de la batterie vaut 48V et la tension maximale est de 56V lorsque la batterie est chargée.

Avec ce modèle, nous pouvons connaître l'état de charge de la batterie selon la valeur de sa tension à vide lorsque le courant est nul ($i_b=0$):

- ❖ $V_b = 56V = E_{\max}$: La batterie est pleine
- ❖ $40 < V_b < 56V$: La batterie n'est pas pleine
- ❖ $V_b = 40V = E_{\min}$: La batterie est déchargée

La protection de la batterie est généralement assurée par un contrôle de sa tension. Elle est déconnectée si sa tension excède les valeurs E_{\max} et E_{\min} fixées préalablement.

IV.5.3. Etude du hacheur dévolteur

Les convertisseurs DC/DC sont utilisés dans des applications où une tension moyenne de sortie, plus haute ou plus basse que la tension d'entrée est exigée. Ceci est réalisé en contrôlant les temps de commutation du convertisseur à une fréquence constante suivant deux séquences données par les (*Figure IV- 28b* et *Figure IV- 28c*), [ANDUJAR]. Pendant l'intervalle de conduction du transistor (*Figure IV- 28b*), la diode devient inversement polarisée. L'énergie d'entrée débite vers la charge et en même temps est stockée dans l'inductance. Quand le transistor est bloqué (*Figure IV- 28c*), l'énergie stockée dans l'inductance se décharge dans la batterie à travers la diode. Sur les schémas de la *Figure IV- 28* nous avons représenté les condensateurs de filtrage de sortie en parallèle sur la batterie : leur tension est imposée par la batterie et ils doivent être pré-chargés à cette valeur. L'inductance de sortie permet de lisser le courant de charges/décharges sur la batterie.

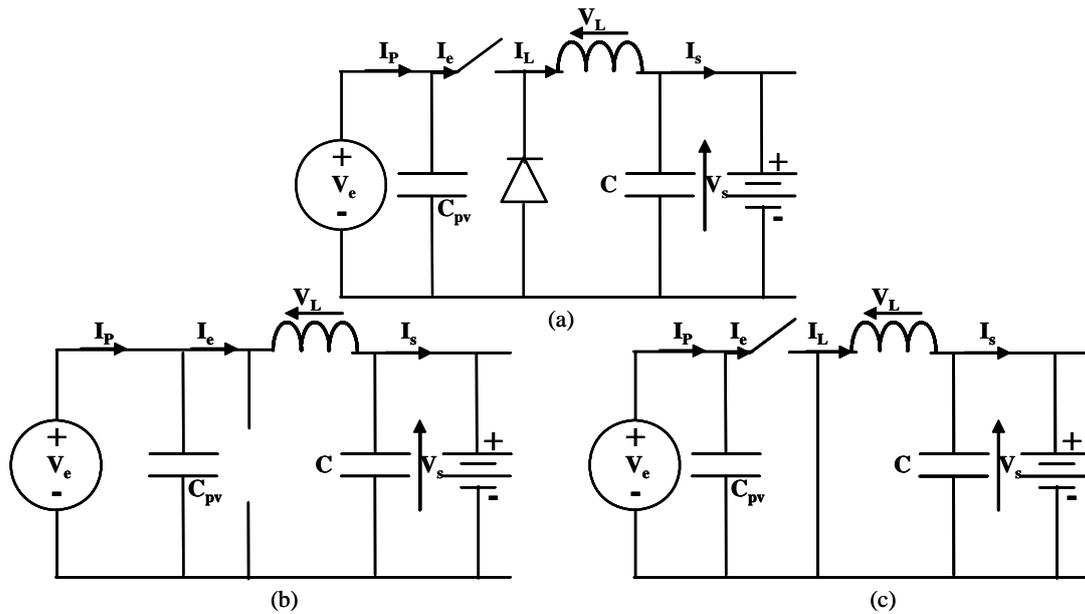


Figure IV- 28: Circuits équivalents du hacheur dévolteur (a)

La valeur moyenne de la tension aux bornes de l'inductance étant nulle sur une période de commutation T. Ceci se traduit par les équations suivantes :

$$(V_e - V_s)T_{on} = V_s.(T - T_{on}) \Rightarrow \frac{V_s}{V_e} = \frac{T_{on}}{T} = \alpha \quad \text{IV-20}$$

En changeant le rapport cyclique α , la tension moyenne de sortie V_s varie.

En négligeant les pertes causées par les éléments de circuit, la puissance d'entrée P_e est égale à la puissance de sortie P_s .

$$V_e I_e = V_s I_s \Rightarrow \frac{I_s}{I_e} = \frac{V_e}{V_s} = \frac{1}{\alpha} \quad \text{IV-21}$$

Nous s'intéressons par la suite à l'étude du dimensionnement du filtre (LC) placé à la sortie du convertisseur et de la capacité C_{pv} placée à son entrée.

Dimensionnement des éléments passifs L, C et C_{pv}

Il s'agit, dans ce mode de dimensionnement, de déterminer les valeurs de l'inductance et du condensateur qui permettent d'obtenir un taux d'ondulation de courant absorbé par la charge, ou bien un taux d'ondulation de la tension de sortie du convertisseur, ou bien les deux à la fois. Afin de simplifier l'analyse du problème, nous traiterons cet aspect du dimensionnement du filtre passe-bas, à travers le cas d'un filtre (LC) placé en sortie du convertisseur dévolteur [GLANSER], [HADI].

Dans un premier temps, pour définir les ondulations du courant dans L, nous négligeons l'ondulation de la tension condensateur. Dans un second temps, l'ondulation de tension condensateur sera définie pour une ondulation du courant dans l'inductance. Pendant l'intervalle $[0, \alpha T]$, on a :

$$V_e = V_L + V_s \text{ avec } V_L = L \cdot \frac{dI_L}{dt} = L \cdot \frac{\Delta I_L}{\Delta t} \quad \text{IV-22}$$

Compte tenu des calculs précédents, on obtient l'ondulation de courant dans l'inductance L :

$$\Delta I_L = \frac{\alpha(1-\alpha)}{F.L} V_e = \frac{\alpha(1-\alpha)}{F.L} V_s \quad \text{IV-23}$$

De la même façon, on obtient l'ondulation de tension condensateur C: $I_L = I_s + I_c$

En négligeant l'ondulation du courant de sortie, $\Delta I_L = \Delta I_c$. La valeur moyenne du courant

dans le condensateur pour $t = \frac{T}{2}$ est : $I_c = \frac{\Delta I_L}{4}$ La tension de sortie s'exprime comme :

$$V_s = \frac{1}{C} \int i_c dt + V_s(t=0) \quad \text{IV-24}$$

On peut déduire l'ondulation de tension aux bornes de la capacité de sortie C :

$$\Delta V_s = V_s - V_{s-t=0} = \frac{1}{C} \int_0^{T/2} i_c dt = \frac{1}{C} \int_0^{T/2} \frac{\Delta I_L}{4} dt = \frac{\Delta I_L}{8FC} \quad \text{IV-25}$$

En remplaçant l'ondulation de courant dans l'inductance par son expression, on trouve :

$$\Delta V_s = \frac{\alpha(1-\alpha)}{8F^2CL} V_e \quad \text{IV-26}$$

Les valeurs des éléments réactifs L et C seront calculées en fonction des exigences imposées par le cahier des charges en termes d'ondulation de courant dans l'inductance de sortie et de l'ondulation de tension aux bornes du condensateur de sortie.

Maintenant l'inductance L peut être déterminée par l'équation suivante :

$$L(\alpha) = \frac{\alpha(1-\alpha)}{\Delta I_L \cdot F} V_e \quad \text{IV-27}$$

Théoriquement, la valeur maximale de l'inductance est obtenue pour $\alpha = 0,5$.

Maintenant la capacité du condensateur est déterminée en utilisant l'équation :

$$C = \frac{\alpha(1-\alpha)}{8F^2L \times 0,05 \times V_s} V_e \quad \text{IV-28}$$

En tenant compte de l'ondulation de la tension de sortie du générateur PV qui doit être inférieure à 2% de sa valeur moyenne, la valeur du condensateur d'entrée C_{PV} peut être calculée:

$$C_{PV} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{0,02FV_{PV}} I_s \quad \text{IV-29}$$

IV.5.4. Onduleurs monophasés

Pour accorder un système énergétique hybride au réseau électrique monophasé ou une charge, un onduleur est utilisé pour convertir les grandeurs continues en grandeurs alternatives.

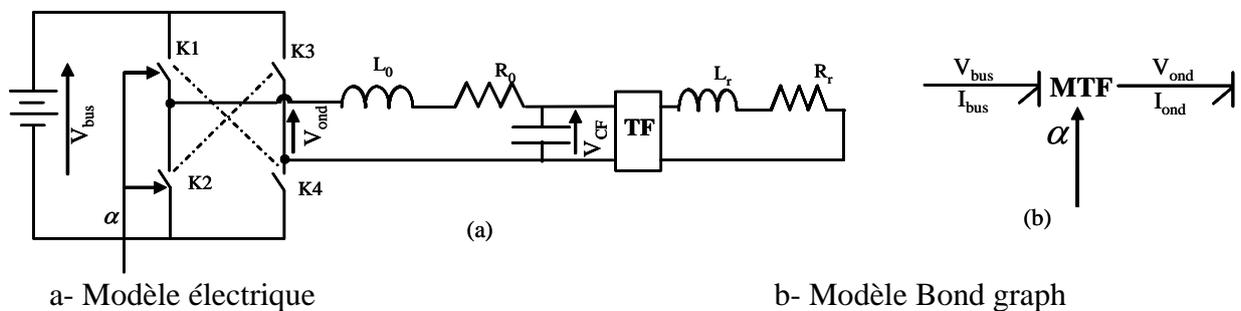


Figure IV- 29: Modèles de l'onduleur monophasé

L'onduleur monophasé comporte de 4 interrupteurs électroniques (2 cellules : K_1, K_2 et K_3, K_4). La tension d'entrée est la tension V_{bus} et la tension de sortie est la tension V_{ond} (comme dans la *Figure IV- 29a*).

Commande des interrupteurs :

Nous commande des interrupteurs à l'aide de la commande u ($u=1$: interrupteur fermé, et $u=0$: interrupteur ouvert)

$$\underline{u = 1}$$

Cellule 1 : K_1 fermé, K_2 ouvert, Cellule 2 : K_3 ouvert, K_4 fermé

$$V_{bus} = V_{ond}$$

$$\underline{u = 0}$$

Cellule 1 : K_1 ouvert, K_2 fermé, Cellule 2 : K_3 fermé, K_4 ouvert

$$V_{bus} = -V_{ond}$$

Donc

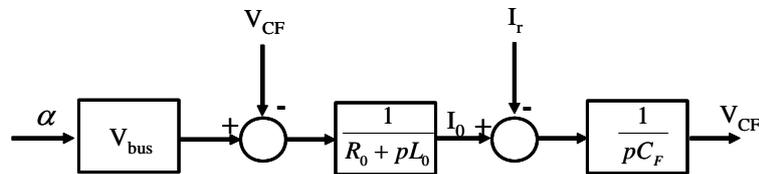
$$V_{ond} = (2u - 1)V_{bus}, \quad \alpha = (2u - 1) \quad \text{IV-30}$$

Dans ce mode de fonctionnement, le réseau est absent, nous imposons directement la tension qui alimente les charges après l'onduleur. Donc, on choisit la tension sur les charges égale à la tension de réseau : 230 V et 50Hz.

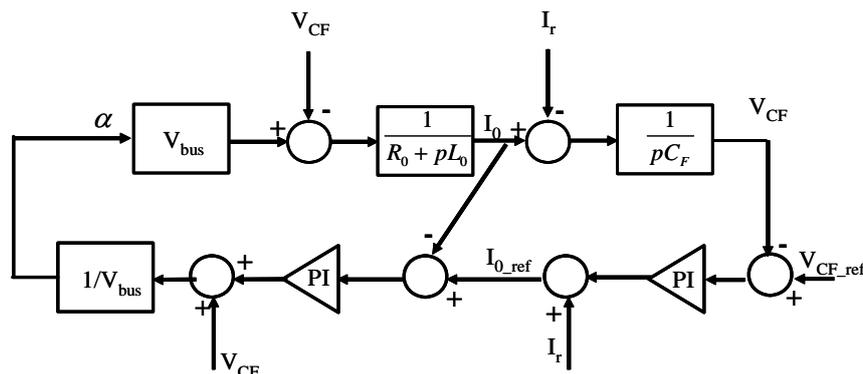
Le courant de sortie de l'onduleur est :

$$i_0 = i_r + i_{CF} \quad \text{Avec} \quad i_{CF} = C_F \frac{dV_{CF}}{dt} \Rightarrow I_0 = (V_{ond}(p) - V_{CF}) \frac{1}{R_0 + pL_0} \quad \text{IV-31}$$

$$V_{CF} = \frac{I_0 - I_r}{pC_F} \quad \text{IV-32}$$



a) : Schéma structurel du processus



(b) : Schéma bloc de la régulation de la tension

Figure IV- 30: Régulation onduleur monophasé

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, $f_{BP} = 10Hz$. Avec la transmittance : $T_2(p)$

$$T_2(p) = \frac{1}{pC_F}$$

Le régulateur $R_2(p)$ choisi sera un régulateur de type PI. La fonction de transfert de la boucle ouverte corrigée devient :

$$\frac{V_{CF}}{\varepsilon_{VCF}} = R_2(p) \frac{1}{pC_F} \text{ Avec } R_2(p) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i \cdot p} \right)$$

Le système corrigé en boucle fermée est du second ordre, sa fonction de transfert est la suivante :

$$\frac{V_{CF}}{\varepsilon_{VCF}} = \frac{1 + T_i \cdot p}{1 + T_i \cdot p + \frac{T_i \cdot C_F}{K_p} p^2} \quad \text{IV-33}$$

Une méthode de calcul des paramètres du régulateur analogue à celle utilisée pour la synthèse du régulateur de la boucle du courant nous conduit aux résultats suivants :

$$K_p = 2\xi\omega_{BP}C_F \quad T_i = 2\xi / \omega_{BP} \quad \text{IV-34}$$

Le filtre passe-bas LC. Il faut prendre en compte la résistance série de la bobine. Un condensateur est inséré afin de limiter les résonances du circuit.

L'inductance L_0 de sortie de l'onduleur impose la fréquence de découpage maximale pour une ondulation du courant de sortie constante. Dans ce modèle, avec une ondulation monophasée :

$$L_0 = \frac{V_{bus}}{2f_{max}\Delta i} \Rightarrow V_{bus_max} = V_{bat_plein} \quad \text{IV-35}$$

La valeur de capacité est calculée de manière à fournir une puissance réactive ne représentant que 10% de la puissance active : $C_F = \frac{0.1P}{V^2\omega}$

IV.5.5. Présentation de la simulation

Les paramètres de dimensionnement des composants sont :

- Le panneau photovoltaïque est de puissance maximale 400W, le point optimale à l'ensoleillement $E = 1000\text{W/m}^2$ et à température de 25°C est 75,5V et 5,3A.
- Les paramètres du convertisseur dévolteur DC/DC qui est intermédiaire entre le générateur photovoltaïque et l'électrolyseur PEM sont :

C	$2.381.10^{-5}$
L	$7.255.10^{-5}$
C_{EL}	$1.1448.10^{-4}$

Tableau IV- 5: Paramètres du convertisseur dévolteur DC/DC

- Les paramètres de convertisseur dévolteur qui est intermédiaire entre le générateur photovoltaïque et le bus continue DC/DC sont

C	1.46 μF
L	739 μH
C_{PV}	50,6 μF
Régulateur de boucle tension	$K_p=0,635 \quad T_i=2,23\text{ms}$
Régulateur de boucle courant	$K_p=9,28 \quad T_i=318\text{ms}$

Tableau IV- 6: Paramètres du convertisseur dévolteur DC/DC

- Les paramètres du filtre passe-bas sont : $R_0=5.84.10^{-6}\Omega$, $L_0=8.58.10^{-7}H$, $C_0=2.5.10^{-6}F$
- Les paramètres de régulateur en tension de l'onduleur DC/AC est $K_p=5,38$, $T_i=0,632$
- Un transformateur du rapport $n=10$.
- Une batterie plomb-Acide de 24 cellules en série.

En utilisant un capteur de tension, nous pouvons mesurer la tension réseau avant le transformateur V_{CF} , après nous comparons avec la valeur référence qui est choisie grâce à la tension nominale de la phase de charge.

La puissance active de la consommation est calculée de la façon suivant :

$$P_{con} = \frac{V_{con}^2}{R_{con}}$$

Si la puissance du générateur photovoltaïque égale la puissance de la consommation ($P_{con} = P_{PV}$), nous pouvons déterminer la valeur de la résistance :

$$R_{con} = \frac{V_{con}^2}{P_{con}} = \frac{230^2}{400} = 136\Omega$$

Donc, si la résistance $R_{con} > 136\Omega \Rightarrow P_{con} < P_{PV}$ ou $R_{con} < 136\Omega \Rightarrow P_{con} > P_{PV}$

La **Figure IV- 31** illustre le schéma complète de la commande du système photovoltaïque avec ses composants.

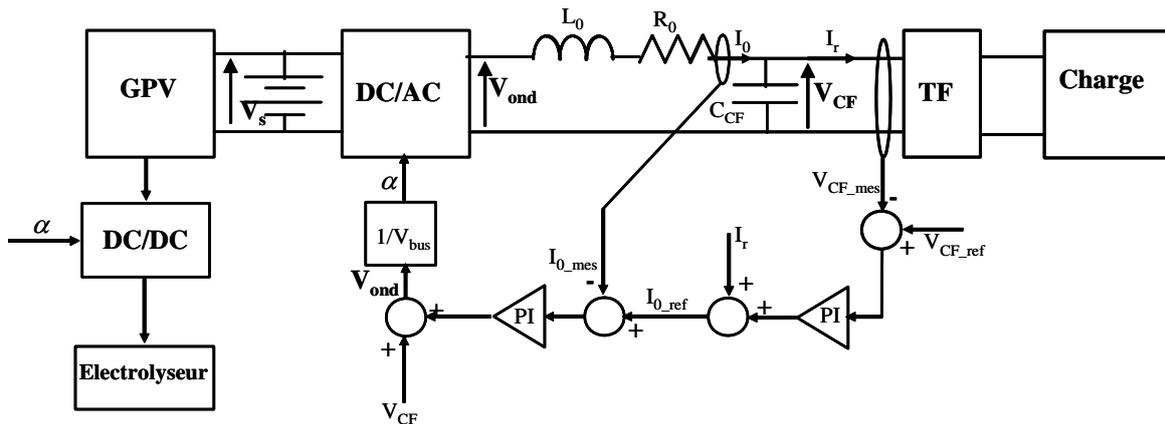


Figure IV- 31:Schéma complète du système photovoltaïque îloté

Pour simuler ce système les données d'entrées nécessaires sont :

- L'état de charge
- l'ensoleillement et la température
- Les paramètres des composants (GPV, Batterie, Convertisseurs et onduleur).

| La simulation a été réalisée dans l'environnement 20-Sim.

Nous n'illustrons ici que les résultats pour deux cas simples

Cas 1 : la consommation est inférieure à la puissance délivrée par le générateur PV

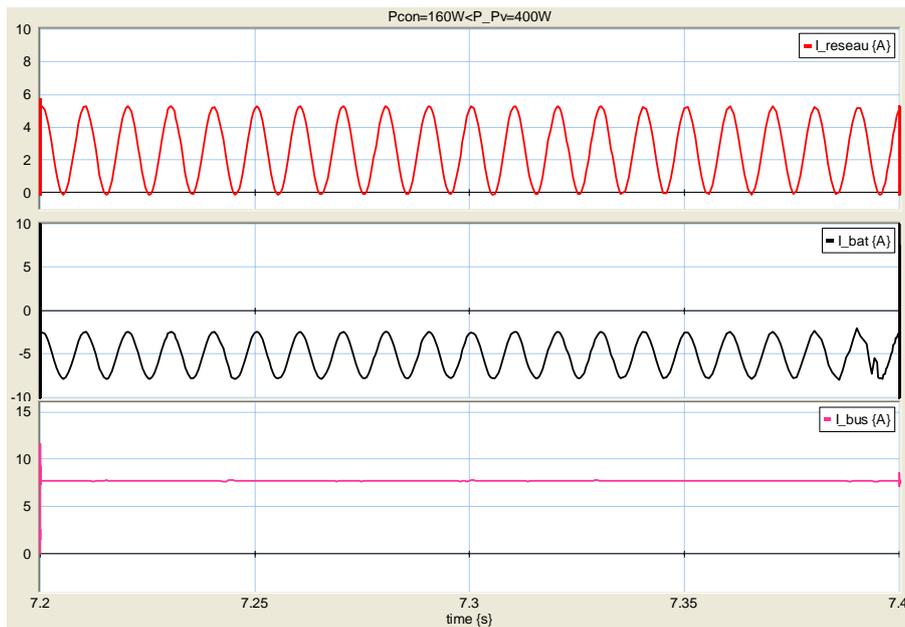


Figure IV- 32: Simulation du système îloté $E=1000W/m^2$, $T=25^\circ C$, $R=340$

Dans ce cas le courant de la batterie est négatif ($I_{bat}<0$), c'est-à-dire que la batterie se charge.

Cas 2 : la consommation est supérieure à la puissance délivrée par le générateur PV

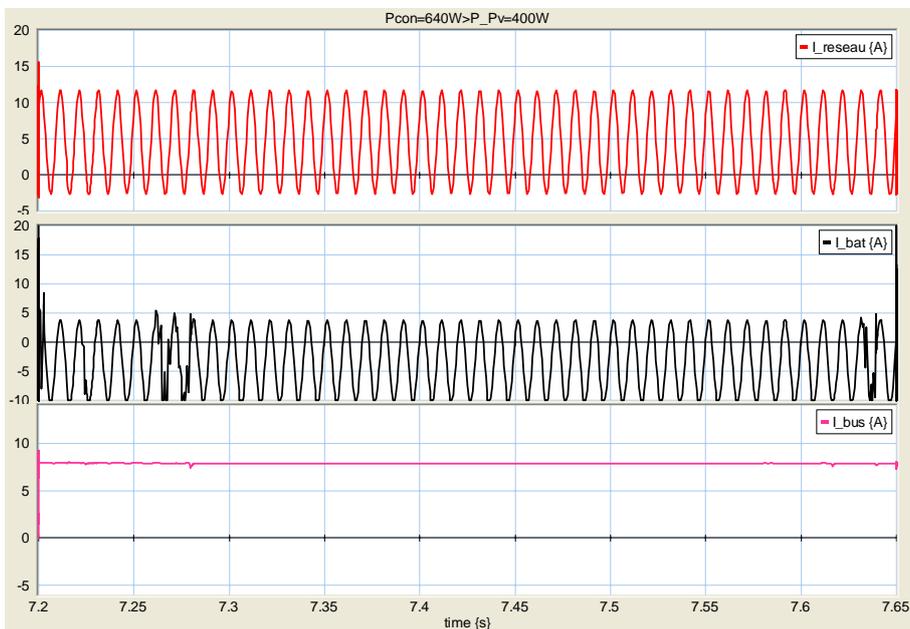


Figure IV- 33: Simulation du système îloté $E=1000W/m^2$, $T=25^\circ C$, $R=85\Omega$

Dans ce cas le courant de la batterie est positif ($I_{bat}>0$), c'est-à-dire que la batterie se décharge.

Dans le cadre des projets ANR PEPITE et MYRTE, le système hybride complet étudié: avec électrolyseur et pile à combustible sera du type de celui indiqué sur la figure IV-34 à titre d'exemple : de nombreuses architectures sont possibles et leur étude fait l'objet d'une nouvelle thèse de doctorat.

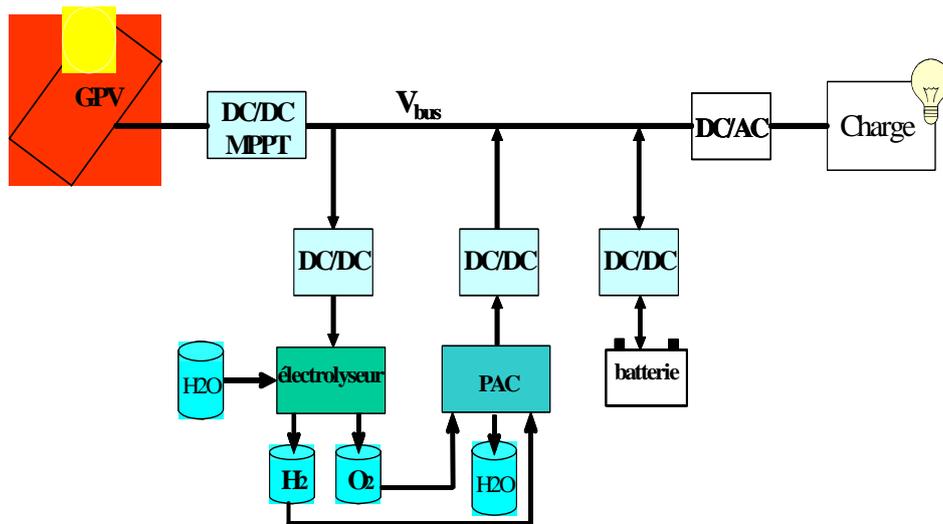


Figure IV- 34: Architecture de système hybride avec des composant électrochimique

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons illustré quelques exploitations des modèles de composants électrochimiques développés en Bond Graph au niveau de systèmes incluant : pile à combustible, électrolyseur et batterie d'accumulateurs. Un modèle de générateur photovoltaïque a été également exploité dans un contexte de système énergétique hybride pour la production d'hydrogène par électricité solaire.

En premier lieu, nous avons étudié par simulations les associations, soit en série, soit en parallèle, de deux stacks pile à combustible de 200W chacun. Les modèles ont permis d'étudier l'influence des paramètres opératoires d'un des stacks sur le fonctionnement global avec déséquilibres.

Nous avons étudié l'alimentation par générateur photovoltaïque d'un électrolyseur PEM, soit en couplage direct, soit via un système MPPT. Nous avons montré par simulation que le couplage direct des modules photovoltaïques en série avec des électrolyseurs eux-mêmes couplés en série, qui permettrait de baisser le coût économique du système solaire-hydrogène, peut être performant. Mais cela reste à valider en pratique.

En dernier lieu, nous avons étudié une architecture du système énergétique hybride composé des éléments suivants : un générateur photovoltaïque, un électrolyseur, une batterie, une charge, des convertisseurs DC/DC et un onduleur DC/AC. Dans ce système d'architecture classique, la tension du Bus DC est imposée par la batterie d'accumulateur, le système MPPT du générateur photovoltaïque « s'appuie » sur celle-ci et l'électrolyseur a été couplé via un convertisseur DC/DC. Ce système permet d'étudier différentes gestion d'énergie.

IV.7. REFERENCES du chapitre IV

- [ANDUJAR] J.M. Andujar, F. Segura, M.J. Vasallo. « A suitable model plant for control of the set fuel cell DC/DC converter ». *Renewable Energy* 33 (2008) 813–826.
- [BARBIR] Frano Barbir. « PEM electrolysis for foroduction of hydrogen from renewable energy sources ». *Solar Energy* 78 (2005) 661–669
- [BOROWY] B. S. Borowy, Z. M. Salameh. « Dynamic Response of a stand-Alone Wind Energy Conversion System with battery Energy Storage to a wind gust ». *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Vol. 12, March 1997.
- [DALI] Mehdi Dali « conception et commande d'un système hybride PV-Eolien pour un réseau îloté de type TBT et BT » Mémoire de mastère 2005. Université de Tunis El Manar.
- [GERHARD] Gerhard Peharz, Frank Dimroth, Ursula Wittstadt. « Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18% ». *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [GLANSER] Illan Glanser, Joseph Appelbaum. « Advantage of Boost vs. buck topology for maximum power opoint tracker in photovoltaic » *IEEE transactions on Energy Conversion*, 1996, pp.355-358.
- [GOETZBERGER] A. Goetzberger, V.U. Hoffmann. « Photovoltaic Solar Energy Generation ». PP 102. ISBN 3-540-23676-7 Springer Berlin Heidelberg New York.
- [HADI] Harsono Hadi. « Photovoltaic Water Pump System » Thèse de doctorat, Kochi Unversity of technology, August 2003.
- [HELMUT] Helmut Tributsch « Photovoltaic hydrogen generation ». *i n t e r n a t i o n a l j o u r n a l o f h y d r o g e n e n e r g y x x x (2 0 0 8) 1 – 2 0*
- [KODJO] Kodjo Agbossou _, Mohan Lal Kolhe, Jean Hamelin, E´tienne Bernier, Tapan K. Bose. « Electrolytic hydrogen based renewable energy system withoxygen recovery and re-utilization ». *Renewable Energy* 29 (2004) 1305–1318
- [LABBE] Julien LABBÉ. « L'Hydrogène Electrolytique Comme Moyen De Stockage D'Electricité Pour Systèmes Photovoltaïques isolés ». Thèse Décembre 2006 l'Ecole des Mines de Paris.
- [MUHIDA] Riza Muhida, Minwon Park et al. « A maximum power point tracking for photovoltaic- SPE system using a maximum current controller ». *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 697–706.
- [PAUL] Bidyut Paul, John Andrews. « Optimal coupling of PV arrays to

PEM electrolyzers in Solar–hydrogen systems for remote area power supply ». INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 33 (2008) 490 – 498.

- [RIDAHA] Ridha Andoulsi. « Etude d'une classe de systèmes photovoltaïques par une approche Bond Graph, Modélisation, analyse et commande ». Thèse de doctorat, Lille 2001.
- [YOON] Yoon-Ho, Hoi-Doo Ha « Design of Interface Circuits with electrical Battery Models » IEEE Transaction on Industrial Electronic, vol:44 February 1997, PP:73-78.



Conclusion générale



Conclusion générale

Parallèlement aux travaux engagés au Laplace sur les piles à combustibles à membrane solide polymère en suivant approche systémique et énergétique qui s'est déjà avérée fructueuse, ce laboratoire a choisi d'engager également des travaux sur les électrolyseurs de même technologie en exploitant la même approche prometteuse. L'appauvrissement des réserves en énergies fossiles place l'hydrogène comme un des vecteurs énergétiques majeur du futur et l'électrolyse d'eau offre en effet des perspectives d'avenir à fort potentiel, ce que nous avons pu développer dans les analyses qualitatives conduites aux débuts des premiers et quatrième chapitres.

L'état de l'art des composants électrochimiques a permis d'illustrer 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. L'électrolyseur à membrane polymère est considéré par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustibles de technologie PEM, et de la réduction des coûts associée. Cette technologie reste encore peu employée au regard de la production mondiale d'hydrogène. Tout cela justifie la poursuite des travaux de recherche.

De plus, nous avons présenté le principe général des composants électrochimiques (pile à combustible, électrolyseur et pile à combustible réversible). L'analyse des fonctionnements des piles à combustibles et des électrolyseurs de mêmes technologies PEM a naturellement conduit à proposer le développement d'un modèle unifié de convertisseur électrochimique PEM à électrolyte polymère pouvant représenter une pile ou un électrolyseur ou les des deux modes de fonctionnement d'un dispositif réversible composite RFC ou intégré URFC.

Au plan théorique, cette démarche a conduit à développer une approche unifiée de la modélisation de ces dispositifs dès lors considérés comme réversibles et offrant les deux modes de fonctionnements pile ou électrolyseurs.

Chaque composant présente des phénomènes relevant de différents domaines multidisciplinaires (électrochimique, thermodynamique, électrique, chimique et hydraulique) similaires mais exploités différemment. Cette modélisation unifiée pour les trois types de composants électrochimiques : pile à combustible PEM, électrolyseur PEM et pile à combustible PEM réversible permet ainsi de mieux comprendre les phénomènes électrochimiques responsables du stockage et du déstockage de l'électricité ainsi que la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et inversement.

La validation de ces modèles a illustré leur caractère prometteur pour l'étude des systèmes. Le caractère fortement non linéaire du modèle nécessite particulièrement la mise en œuvre pratique de méthodes de caractérisation spécifiques pour déterminer les paramètres des modèles, notamment à fort signal, que nous avons décrites et exploitées. La continuité des modes fonctionnements pile et électrolyseur a bien été illustrée tout en mettant en évidence des différences de comportement qui restent à approfondir et qui paraissent principalement liées au domaine hydraulique multiphasique.

Enfin nous avons exploité les modèles Bond Graph des composants électrochimiques pour l'étude d'associations exploitant leur modularité et dans un contexte de système énergétique solaire hybride. Ces études ont déjà illustré l'intérêt de ces modèles intégrant le couplage effectif des phénomènes relevant des différents domaines chimique, électrique, thermique et hydraulique, au plan énergétique grâce à l'approche énergétique portée par le Bond-Graph.

Il s'agira par la suite de les exploiter effectivement pour l'étude de nouveaux systèmes en développement. C'est par exemple ce que se propose de réaliser le Laplace dans le cadre des projets ANR PEPITE et MYRTHE ayant pour objectif à terme le stockage d'une partie de l'électricité solaire produite par la centrale de Vignola en Corse. Une thèse est déjà engagée sur le sujet.

Annexe A

Principe de la méthodologie Bond Graph



Annexe A

Principe de la méthodologie Bond Graph

Table des matières

A.1 Introduction	177
A.2 Analogie entre les différents domaines.....	177
A.2.2 Le moment.....	177
A.2.3 Le déplacement.....	177
A.3 Eléments constitutifs	178
A.3.1 Les liaisons	178
A.3.1 Les sources d'effort ou de flux.....	178
A.3.2 L'élément dissipatif R	179
A.3.3 L'élément inertiel I.....	179
A.3.4 L'élément capacitif C	179
A.3.5 Le transformateur TF.....	180
A.3.6 Le gyrateur GY.....	180
A.4 Eléments de connexions	180
A.4.1 La jonction « 1 ».....	180
A.4.1 La jonction « 0 ».....	181
A.5 Notions de causalité.....	181
A-6 REFERENCES.....	183



A.1 Introduction

Un Bond Graph, également appelé graph à lien ou graph de liaison est une représentation graphique d'un système dynamique physique (mécanique, électrique, hydraulique, pneumatique, etc.) qui représente les transferts d'énergie dans le système. Les Bond Graphs sont basés sur le principe de la conservation de la puissance. Les liens d'un Bond Graph sont des symboles représentant soit des flux d'énergie, soit des flux d'information.

Le Bond graph est un outil mathématique utilisé en ingénierie des systèmes. Il permet de modéliser un système piloté afin d'optimiser son dimensionnement et la conception de ses lois de commande.

Comparés à une autre représentation visuelle du système en schéma-bloc, les Bond Graphs ont plusieurs avantages :

- Ils distinguent les flux d'énergie des flux d'information ;
- Puisqu'il représente sur le principe de la conservation de l'énergie, ils rendent impossible d'insérer de l'énergie inexistante dans le système ;
- Ils mettent en évidence la causalité entre les efforts (force, tension, pression) et les flux (vitesse, courant, débit). Cette causalité est rajoutée une fois que le schéma initial a été construit, ce qui permet entre autre de détecter des phénomènes modélisés qui ne sont pas physique tels qu'imposer un courant dans une bobines, la vitesse d'un volant d'inertie, etc. ;
- Comme chaque lien représente un flux bidirectionnel, les systèmes qui produisent des courant-effort.

A.2 Analogie entre les différents domaines

Les Bond Graphs représentent le transfert de puissance entre éléments, donc ils conviennent parfaitement pour modéliser des systèmes qui relient plusieurs domaines de la physique tels que l'électricité et la mécanique. Mais avant de se lancer dans la modélisation, il faut définir une notion de puissance pour chacun des domaines. Il est nécessaire de définir certaines de physique.

A.2.1 La puissance

La puissance est le produit d'un effort par un flux : $P(t) = f(t).e(t)$

A.2.2 Le moment

C'est une notion causale liée à l'effort. Ses valeurs futures sont liées à son passé par une

intégration : $p(t) = p(0) + \int_0^t e(t).dt$

A.2.3 Le déplacement

C'est une notion causale liée au flux. Ses valeurs futures sont liées à son passé par une

intégration : $q(t) = q(0) + \int_0^t f(t).dt$

Grâce à ces définitions, nous allons pouvoir définir pour chaque domaine de la physique, la grandeur associée à ces définitions.

Domaine	Variable d'effort « e »	Variable de flux « f »	Moment généralisé « $p(t) = \int edt$ »	Déplacement généralisé « $q(t) = \int fdt$ »
Electrique	Tension (V)	Courant (A)	Flux (Wb)	Charge électrique
Hydraulique	Pression (Pa)	Débit volumique (m ³ /s)	Impulsion de pression (Pa.s)	Volume (m ³)
Pneumatique	Pression (Pa)	Débit volumique (m ³ /s)	Impulsion de pression (Pa.s)	Volume (m ³)
Mécanique en translation	Effort (N)	Vitesse (m/s)	Impulsion (N.s)	Déplacement (m)
Mécanique en rotation	Couple (Nm)	Vitesse (rad/s)	Impulsion (Nm.s)	Angle (rad)
Magnétique	Force magnétomotrice (A)	Dérivée flux (V)	-	Flux (Wb)
Chimique	Potentiel chimique (J/mol)	Flux molaire (mol/s)	-	Quantité de matière (mol)
Thermodynamique	Température (K)	Flux entropique (W/K)	-	Entropie (J/K)
Acoustique	Pression (Pa)	Débit acoustique (m ³ /s)	Impulsion de pression (Pa.s)	Volume (m ³)

Tableau A- 1 : Représentation des variables pour plusieurs domaines

A.3 Eléments constitutifs

A.3.1 Les liaisons

Cet élément permet de symboliser les transferts d'énergie entre les différents processeurs. Il est représenté comme suit :

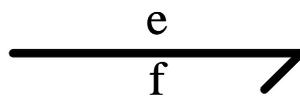


Figure A- 1 : Une liaison type d'un Bond Graph

Nous pouvons remarquer deux éléments sur cette liaison. La lettre « e » représente le composant effort de la liaison. La lettre « f » représente la composante flux de la liaison. La multiplication de ces deux termes doit donner la puissance qui transite par la liaison. Cet élément est orienté dans le sens où la puissance est positive.

A.3.1 Les sources d'effort ou de flux

Il existe deux types de sources :

- Les sources d'effort notées « **Se** »
- Les sources de flux notées « **Sf** »

Ces éléments fournissent une valeur constante de flux ou d'effort selon le cas quelle que soit la valeur de l'autre grandeur (Effort ou Flux) fournie. De plus, ces sources peuvent avoir des discontinuités sur la grandeur qu'elles ne garantissent pas. Nous considérons que ces sources sont parfaites, même si cela constitue une approximation par rapport au phénomène réel.

A.3.2 L'élément dissipatif **R**

L'élément dissipatif est représenté par un « **R** ». C'est un objet qui relie le flux et l'effort par une relation indépendante du temps, une fonction mathématique.

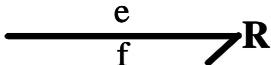
$$u = R(f) \quad \text{ou} \quad f = R(u)$$


Figure A- 2 : Élément dissipatif

Physiquement, il correspond à un objet dissipatif. Par exemple une résistance dans le domaine électrique, un frottement visqueux dans le cas mécanique.

A.3.3 L'élément inertiel **I**

Le processeur « **I** » fait apparaître entre « **e** » et « **f** » une relation temporelle via une intégration ou une dérivée. Celui-ci peut se décrire de cette façon :

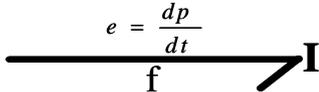
$$f = \frac{1}{I} \cdot \int_0^t e(x) dx \quad \text{ou} \quad e = I \cdot \frac{df}{dt}$$


Figure A- 3 : Élément inertiel

Ce processeur, qui est représenté par un « **I** », peut être soit une inductance dans le cas électrique, soit une inertie dans le cas mécanique.

A.3.4 L'élément capacitif **C**

Le processeur « **C** » fait apparaître entre « **e** » et « **f** » une relation temporelle via une intégration ou une dérivée. Celui-ci peut se décrire de cette façon :

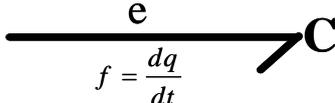
$$e = \frac{1}{C} \cdot \int_0^t f(x) dx \quad \text{ou} \quad f = C \cdot \frac{de}{dt}$$


Figure A- 4 : Élément capacitif

Ce processeur, qui est représenté par un « **C** », peut être un condensateur dans le cas électrique, un ressort dans le cas mécanique.

A.3.5 Le transformateur TF

Cet élément permet la transformation des valeurs sans pertes de puissance suivant ces équations avec un rapport m .

$$\begin{aligned} e_1 &= m.e_2 \\ f_2 &= m.f_1 \end{aligned}$$



Figure A- 5 : Transformateur en Bond Graph

Cet élément est représenté par le symbole suivant « TF ». Dans le cas électrique, cela peut être un transformateur ou bien un réducteur dans le cas mécanique.

A.3.6 Le gyrateur GY

Cet élément permet la transformation des valeurs sans pertes de puissance suivant ces équations avec un rapport g .

$$\begin{aligned} e_1 &= g.f_2 \\ e_2 &= g.f_1 \end{aligned}$$



Figure A- 6 : Gyrateur en Bond Graph

Cet élément est représenté par le symbole suivant « GY ». Dans le cas électrique, cela peut être un gyrateur. Les moteurs sont tous des gyrateurs dans leur liaison entre la partie électrique et mécanique.

A.4 Eléments de connexions

A.4.1 La jonction « 1 »

Elle exprime que le flux est commun à tous les liens qui y sont connecté et que le 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

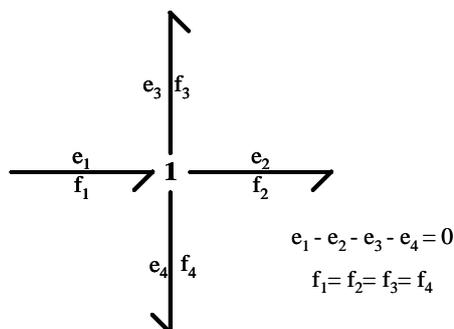


Figure A- 7 : Jonction « I »

A.4.1 La jonction « 0 »

Elle exprime que l'effort est commun à tous les liens qui y sont connecté et que le somme algébrique des flux circulant dans ces liens est nulle. Les relations constitutives de cette jonction sont :

- Egalité des efforts,
- Somme pondérée des flux est égale à zéro.

Exemples

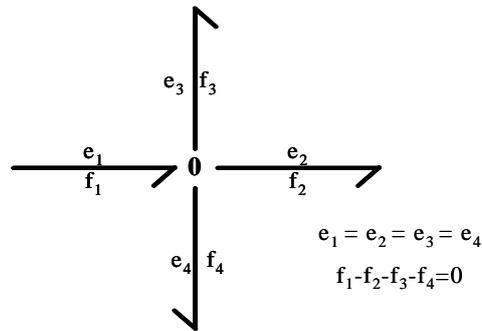
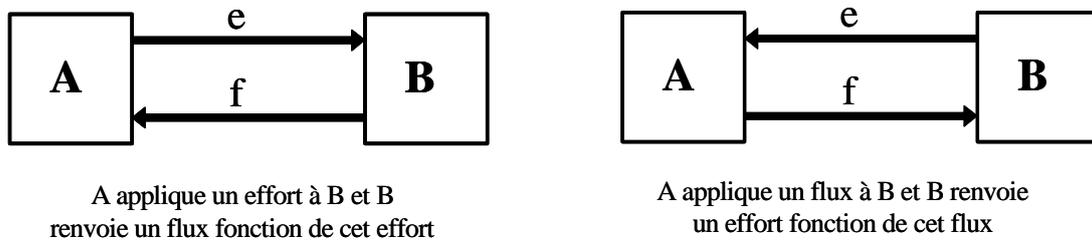


Figure A- 8 : Jonction « 0 »

A.5 Notions de causalité

Les Bond Graphs permettent de décrire la causalité qui régit la relation énergétique attaché au lien représentée par une barre à l'extrémité de la flèche. Cette représentation des relations cause-effet constitue une qualité des Bond Graphs.

Lorsque deux sous systèmes A et B couplés tel que A transfère à B la puissance $P = e.f$, nous avons deux situations possible représentées de la façon suivante :



A applique un effort à B et B renvoie un flux fonction de cet effort

A applique un flux à B et B renvoie un effort fonction de cet flux

Figure A- 9 : Relations cause-effet entre deux systèmes

Pour tenir compte de ces relations dans un Bond graph, nous ajoutons la causalité qui indique le sens dans lequel l'effort est connu.



Figure A- 10 : Orientation la causalité

La causalité orient aussi les relations sous formes intégrales $f = \frac{1}{I} \int e.dt$ 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 **L**, et **C**, nous trouvons donc :



Figure A- 11 : Relations de cause à effet pour les éléments L et C la causalité

Un schéma causal dans une structure de jonction Bond Graphs est alternance de liens et de nœuds telle que :

- Pour le Bond Graph acasual, la séquence forme une simple chaîne.
- Tous les nœuds dans la séquence ont une causalité complète et correcte.
- Deux liens du chemin causal ont en un même nœud des orientations causales opposées (sauf en présence d'un GY).

Les éléments de base Bond Graph et leurs propriétés sont donnés dans le tableau suivant :

Source d'effort	Pesanteur, générateur de tension...
Source de flux	Pompe, générateur de courant...
Élément R	Amortisseur, résistance, restriction hydraulique, frottement...
Élément I	Masse, inertie, inductance
Élément C	Ressort, condensateur, réservoir

Tableau A- 2 : Les éléments de base Bond Graph et leurs propriétés

A-6 REFERENCES

- [ANDOULSI] Ridha ANDOULSI. « ETUDE D'UNE CLASSE DE SYSTEMES PHOTOVOLTAIQUES PAR UNE APPROCHE BOND GRAPH MODELISATION, ANALYSE ET COMMANDE ». Thèse 2001. Lille.
- [BORNE] P. Borne, G. Dauphin-Tanguy, J.P. Richard, F. Rotella, I. Zambettakis. « Modélisation et identification des processus ». Editions Technip, 1992.
- [DEAN] DEAN C. KARNOPP DONALD L. MARGOLIS, RONALD C. ROSENBERG « System Dynamics » Third edition; ISBN 0-471-3330L-8.
- [THOMA] J.U. Thoma, « Simulation by Bnd Gaph ». Springer Verlag, 1991.