

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie
Département de Génie électrique

Mémoire

Présenté par

AZZI Halim

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Filière : Génie électrique

Option : Electrotechnique

Thème

Etude et modélisation d'une pile à combustible

Soutenu le : 09/05/2016

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr K. IDJDARENE

MCA

Université de Béjaïa

Président

Mr R. SAOU

MCA

Université de Béjaïa

Examineur

Mr S. BERRAH

Professeur

Université de Béjaïa

Examineur

M^{me} D.REKIOUA

Professeur

Université de Béjaïa

Rapporteur

Année Universitaire : 2015/2016

Remerciement

*Je tiens, à exprimer ici tout mon respect et toute ma reconnaissance à mon encadreur Madame **REKIOUA Djamila**, Professeur à l'Université de Bejaia, pour sa bienveillance, sa gentillesse, ses encouragements et ses conseils.*

Je remercie vivement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce modeste mémoire :

*Monsieur **IDJDARENE Kassa**, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, d'avoir accepté de juger mon travail et de présider le jury.*

*Messieurs **SAOU Rachid**, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, et **BERRAH Smail**, Professeur à l'Université de Bejaia, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

Résumé

L'étude et la modélisation d'une pile à combustible (PàC) est un thème d'actualité. Parmi les différents types de pile à combustible existants, la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC), qui sera retenue dans le domaine des transports, pour les applications portables et le stationnaire. Pour ces applications, la maîtrise de leur gestion présente un défi qui est très complexe, car elle est influencée par la gestion simultanée des transferts de réactifs (hydrogène et oxygène), de l'eau (produite par la réaction) et de la chaleur dans le cœur de la pile.

Pour mieux comprendre certains effets et phénomènes dans le système PàC, on fait recours à une modélisation sous Matlab/Simulink.

Mots clés : Pile à combustible, modélisation, hydrogène, oxygène, statique, dynamique, énergie.

Abstract

The study and modeling of a fuel cell (PAC) is a hot topic. Among the different types of existing fuel cell, the proton exchange membrane cell (PEMFC), which will be held in the field of transport, for mobile and stationary applications. For these applications, the mastery of their management presents a challenge that is very complex because it is influenced by the simultaneous management of reagent transfers (hydrogen and oxygen), water (produced by the reaction) and heat in the heart of the stack. To better understand some of the effects and phenomena in the PAC, it makes use of modeling in Matlab/Simulink.

Keys words: Fuel cell, modeling, hydrogen, oxygen, static, dynamic, energy.

ملخص

دراسة و نمذجة خلية الوقود (PAC) هو موضوع الساعة. ومن بين أنواع مختلفة من خلايا الوقود الحالية، نجد خلية ذات غشاء تبادل البروتونات (PEMFC)، التي ستعتمد في مجال النقل، التطبيقات النقالة وكذا الثابتة. في هذه التطبيقات، يمثل التمكن من إدارتها تحدياً جدياً معقد لأنه يتأثر في آن واحد بعملية انتقال المتفاعلات (الهيدروجين والأكسجين) والمياه (التي ينتجها التفاعل) وكذا الحرارة في قلب خلية الوقود.

من أجل فهم أفضل لبعض الآثار والظواهر في خلية الوقود (PAC)، فإننا نلجأ لاستخدام النمذجة في Matlab/Simulink

كلمات البحث: خلية الوقود، النمذجة، الهيدروجين، الأكسجين، ستاتيكية، ديناميكية، الطاقة

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I	
La production d'électricité par les énergies renouvelables et leurs stockages	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Production d'électricité dans le monde	3
I.3. Principales sources d'énergie électrique renouvelables	5
I.4. Différents types de stockage de l'énergie électrique.....	7
I.4.1. Stockage à petites et moyennes échelles	7
I.4.2. Stockage à grandes échelles	9
I.4.3. Conclusions	11
I.5. Hydrogène : Vecteur énergétique de l'avenir ?	12
I.5.1. Introduction	12
I.5.2. La production d'hydrogène	14
I.5.2.1. Production d'hydrogène à partir des sources fossiles.....	14
I.5.2.1.a. Le vaporeformage	15
I.5.2.1.b. L'oxydation partielle	16
I.5.2.2. Production à partir de l'eau.....	17
I.5.2.2.1. L'électrolyse de l'eau	17
I.5.2.2.1.a. Principe de l'électrolyse de l'eau	17
I.5.2.2.1.b. l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température EVHT	18
I.5.2.2.1.c. L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute pression	19
I.5.2.2.2. Le cycle thermochimique	19
I.5.2.2.3. Production biologique.....	20
I.5.2.2.4. Photo-electrolyse	21
I.5.2.3. Production à partir de la biomasse.....	21
I.5.3. Les principales formes de stockage.....	22
I.5.3.1. Stockage gazeux	23
I.5.3.2. Stockage liquide	24
I.5.3.3. Stockage solide	25
I.5.3.4. Comparaison des modes de stockage	25
I.5.4. Transformer l'hydrogène en énergie	26
I.5.4.1 Combustion interne (ICE)	26
I.5.4.2 Pile à combustible.....	27
I.6. Conclusion	27

Chapitre II

Concepts sur les piles à combustible

II.1. Introduction.....	28
II.2. Historique	28
II.3. Principe de fonctionnement.....	29
II.4. Les différents types de pile à combustible	30
II.4.1. les piles à combustible à Basse Température.....	31
II.4.1.1. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)	31
II.4.1.2. Pile à méthanol direct (DMFC)	32
II.4.1.3. Pile à acide phosphorique (PAFC)	32
II.4.1.4. Pile alcaline (AFC).....	32
II.4.2. Piles à combustible à haute température	33
II.4.2.1. Pile à carbonate fondu (MCFC)	33
II.4.2.2. Pile à oxyde solide (SOFC)	34
II.5 Applications.....	34
II.5.1. Les applications portables.....	34
II.5.2. Les applications stationnaires	35
II.5.3. Les applications transport	36
II.6. récapitulatif	37
II.7. Choix technologique de la pile à combustible.....	37
II.7.1. Principe de fonctionnement de la PEMFC.....	38
II.7.2. Avantages et inconvénients des piles à combustible de type PEM	40
II.7.2.1. Avantages des piles à combustible de type PEM	40
II.7.2.2. Inconvénients des piles à combustible de type PEM	40
II.7.3. Constitution d'une PEMFC.....	41
II.7.3.1. Membranes polymères ioniques.....	42
II.7.3.2. Electrodes	43
II.7.3.3. Plaques bipolaires.....	43
II.8. Dimensionnement d'un stack.....	44
II.9. Description générale des phénomènes physicochimiques	45
II.9.1. Phénomènes fluidiques	46
II.9.2. Diffusion des gaz	46
II.9.3. Phénomènes électrochimiques	47
II.9.4. Phénomènes ohmiques : circulation de protons.....	47
II.9.5. Transport d'eau	49

Sommaire

II.9.6. Phénomènes thermiques.....	49
II.10. Conclusion	50

Chapitre III

Modélisation statique de la pile à combustible PEMFC

III.1. Introduction.....	52
III.2. Approche électrique pour la modélisation.....	52
III.3 Le cœur du modèle : la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique	54
III.3.1. Potentiels théoriques.....	54
III.3.2. Calcul des potentiels théoriques standards	55
III.3.3. Modélisation des potentiels théoriques.....	57
III.4 Modèles statiques	58
III.4.1. Modèle électrodes non dissociées.....	58
III.4.2. Modèle à électrodes dissociées	58
III.5. Modèle d'Amphlett et al.	59
III.5.1. Pertes d'activation	60
III.5.2. Phénomènes ohmiques	61
III.5.2.1. Conduction électronique	61
III.5.2.2. Conduction protonique.....	62
III.5.3 Pertes de concentration	63
III.5.4. Courbe de polarisation.....	63
III.5.5 Influence de la pression et de la température sur la caractéristique de la PAC.....	64
III.6 Modèle statique de Larminie-Dicks.....	67
III.7 Modèle de Chamberlin-Kim	70
III.8 Phénomènes considérées.....	73
III.9. Comparaison entre les Modèles Statiques.....	74
III.10. Conclusion	75

Chapitre IV

Modèles dynamiques de la PEMFC

IV.1 Introduction	76
IV.2. Présentation du système pile à combustible	76
IV.3. Groupe Moto Compresseur	77
IV.3.1. Etude du compresseur	77
IV.3.1.1 Modélisation du compresseur	78
IV.3.2 Modélisation de la machine.....	79

Sommaire

IV.3.2.1. Mise en équation de la MSAP dans le repère (a-b-c)	79
IV.3.2.1.1. Equations électriques	80
IV.3.2.1.2. Equations du flux	80
IV.3.2.1.3. Equations mécaniques	81
IV.3.2.2. Transformation de Park	82
IV.3.2.3. Modèle de la machine synchrone dans le repère de Park	82
IV.3.2.3.1. Equations électriques	82
IV.3.2.3.2. Equations des flux.....	82
IV.3.2.3.3. Expression de la puissance et du couple électromagnétique	83
IV.3.2.3.4. Équations mécaniques	83
IV.3.3. Commande vectorielle de la MSAP alimentée en tension	85
IV.3.3.1. Principe de la commande vectorielle	85
IV.3.3.2. Description du système global.....	86
IV.3.3.3. Découplage	87
IV.3.3.3.1. Découplage par compensation	88
IV.3.3.4. Calcul des régulateurs	89
IV.3.3.4.1. Régulation des courants	89
IV.3.3.5. Résultats de simulation	92
IV.4. Calcul dynamique pour la température et la résistance interne du stack PAC	94
IV.4.1. La pile à combustible étudiée	94
IV.4.2. Caractéristiques de température du stack PAC	94
IV.4.3. Système de la résistance interne	95
IV.4.4. Description du modèle dynamique de la température et de résistance interne	95
IV.4.4.1. La dynamique de la température.....	95
IV.4.4.2. La dynamique de la résistance interne.....	96
IV.5. Modèle dynamique du stack PAC	98
IV.5.1. Dynamique de transfert des réactifs	98
IV.5.2. Phénomène de double couche	100
IV.5.3. Présentation et simulation du modèle dynamique global de la pile à combustible PEM 100.....	102
IV.6. Conclusion.....	105
Conclusion générale	106
Bibliographie.....	107

Introduction générale

Il existe depuis près de 40 ans maintenant, une réflexion concernant l'écologie, l'environnement et les changements climatiques. Utiliser les Energies Renouvelables (EnR), appliquer la Maîtrise de la Demande en Electricité (MDE), et valoriser les systèmes énergétiques via de la cogénération sont des solutions pour parer au réchauffement climatique. L'utilisation de ces solutions est en constante augmentation depuis ces dernières années. [1]

La production électrique, à partir des sources renouvelables d'énergies, a l'avantage de ne pas émettre des gaz à effet de serre (GES). Malheureusement, ces sources sont, pour la plupart, intermittentes. Pour parer à cet inconvénient, et afin de maîtriser la régulation des flux électriques sur un réseau, ces sources doivent être couplées avec des systèmes de stockages. Un des moyens très prometteur, puisque non polluant, est l'hydrogène. On appelle généralement ce type de couplage : systèmes hybrides EnR/H₂ [1].

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de notre univers, c'est un carburant non polluant et non toxique dont la combustion ne rejette que de l'eau. Il est léger et énergétique, sa densité d'énergie (120 MJ/kg) est élevée comparée à celle de l'essence (45 MJ/kg). Sa densité d'énergie volumique est en revanche plus faible, en effet un litre d'essence équivaut, sur le plan énergétique, à 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars [10].

La pile à combustible, élément électrochimique permettant de convertir l'énergie de l'hydrogène en électricité, est le moyen par excellence pour utiliser ce vecteur énergétique afin d'alimenter des charges électriques, notamment dans le cadre du transport. Les piles à combustible sont encore à ce jour des sources à fort courant et à faible niveau de tension. Leur utilisation dans des chaînes de traction de véhicule passe souvent par une élévation de la tension en utilisant des convertisseurs statiques adaptés.

Ce travail de mémoire comporte quatre parties.

- Dans le premier chapitre, nous commençons par donner le taux de contribution des énergies renouvelables dans la production d'électricité dans le monde et on présente les différentes sources d'énergies renouvelables et leurs stockages. Par la suite, on présente la solution Hydrogène comme vecteur d'avenir dans les systèmes énergétiques et on donnera une brève description sur l'hydrogène. Puis, on donnera

les différentes sources d'hydrogène et avec bien sûr les principales techniques dont on peut l'extraire. Produire de l'hydrogène nécessite entre autre des techniques de stockage adéquate à chaque utilisation, où on va les présenter et qui consistent à changer l'état physique de l'hydrogène du gaz vers le liquide ou encore vers le solide. On termine ce chapitre par donner les deux voies principales pour transformer l'hydrogène en énergie à savoir la combustion interne et la pile à combustible.

- Dans le second chapitre, on commence par un bref historique sur les piles à combustible, il est suivi de l'énoncé de son principe de base et de ses différents champs. Choisir la pile à combustible de type PEMFC parmi les autres, selon certains critères, nous conduit à approfondir ce type en commençant par décrire son principe et donner quelques avantages et inconvénients liés à son utilisation. En suite, on définit, avec description, toutes les parties essentielles dans la constitution d'une PEMFC. Pour une utilisation de la PEMFC dans un système industrielle ; on donne une méthode de dimensionnement. Pour finir ce chapitre on décrit les principaux phénomènes physicochimiques, qui ont lieu dans les différentes parties.
- Le troisième chapitre est consacré à la modélisation statique de la PEMFC par l'approche électrique découplante qu'on décrit en premier lieu. Pour établir un modèle de connaissance de la PEMFC, on décrit de manière quantitative comment calculer le potentiel théorique. Pour avoir la caractéristique (V-I) on ajoute au potentiel théorique un ensemble de pertes dues à plusieurs phénomènes qu'on décrit. Plusieurs modèles statiques qui se trouvent dans la littérature, nous s'intéressons là qu'à trois modèles à savoir ; celui de Amphlett, Larminie-dicks et chamberlin-Kim. On termine ce chapitre par donner une comparaison des trois modèles.
- Dans le quatrième chapitre, on établit un modèle dynamique de la PEMFC ; dont on tient compte : de la dynamique d'alimentation en air, de la partie cathodique, qu'est contrôlée par un système moto-compresseur dans le moteur est une MSAP commandé en vitesse, de la variation de la température et de la résistance interne de la PEMFC en fonction du courant, des constantes de temps des vannes d'alimentation en gaz dans la cathode et l'anode et aussi le phénomène de capacité de double couche.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

La production d'électricité par les énergies renouvelables et leurs stockages

I.1. Introduction

Actuellement, la principale source d'énergie utilisée pour produire de l'électricité, est celle issue des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon). Or il s'avère que ces ressources sont présentes en quantités limitées et non renouvelables, et que leurs combustions engendrent des gaz à effet de serre [1] [2].

Les sources d'énergies renouvelables présentent l'avantage d'être disponibles en quantité illimitée et d'être non émettrices de gaz à effet de serre excepté lors de la fabrication des systèmes utilisant la source d'énergie renouvelable. Leurs exploitations sont un moyen de répondre aux besoins en énergie tout en préservant l'environnement. Les principales sources d'énergies renouvelables sont l'hydraulique, le solaire, l'éolien, la biomasse, la géothermique, et l'énergie marine [3-6].

Pour stocker l'énergie électrique de façon significative, il faut d'abord la transformer en une autre forme d'énergie stockable, puis effectuer la transformation inverse lorsque nous désirons disposer à nouveau de l'énergie électrique [48].

Dans la suite de ce chapitre, on va définir l'énergie renouvelable et donner les sources dont on peut l'extraire, puis présenter les solutions utilisées dans le stockage de l'électricité et enfin on parlera sur l'option hydrogène.

I.2. Production d'électricité dans le monde

En 2008, la production d'électricité mondiale (Fig. I-1 et Fig. I-2) provenant des sources d'énergies renouvelables atteint 18,7 % de la production totale. Cette part est inférieure à la production issue des combustibles fossiles (67,6 %) mais reste néanmoins supérieure à la part de la production d'origine nucléaire (13,5 %). Les 0,2 % manquants sont fournis par la

combustion des déchets dits non renouvelables. Des 6 sources composant la production d'électricité renouvelable, la principale est l'hydroélectricité avec 86,31 % de la production totale d'origine renouvelable. La biomasse, qui comprend la biomasse solide et liquide, le biogaz et les déchets ménagers renouvelables est la seconde source avec 5,94 %. Viennent ensuite la filière éolienne (5,73 %), la géothermie (1,69 %), le solaire qui regroupe les centrales photovoltaïques et thermiques (0,32 %), et enfin les énergies marines (0,01 %) [1].

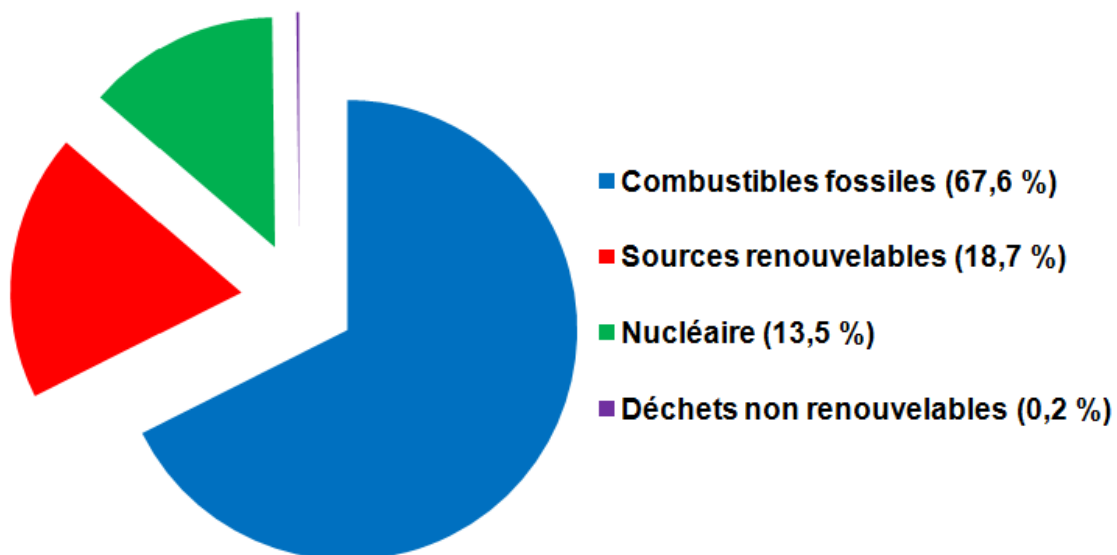


Fig. I-1 : Répartition de la production d'électricité mondiale en 2008 [1]

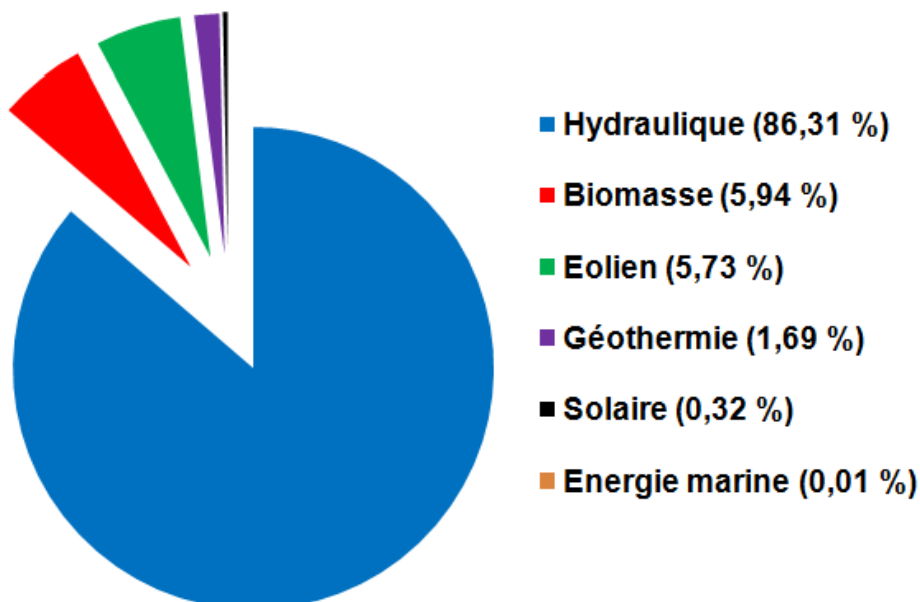


Fig. I-2 : Répartition de la production d'électricité mondiale, d'origine renouvelable, en 2008 [1]

Entre 1998 et 2008 (Fig. I-3), ce sont les sources de production solaire et éolienne qui ont connu les taux de croissance annuels moyens les plus importants. Ils ont en effet augmenté

respectivement de 29,6 et de 29,4 % par an. Seules les énergies marines ont connu une baisse de ce taux durant cette période. Pour les autres sources, ces valeurs sont comprises entre 1,1 (pour le nucléaire) et 6,6 % (pour la biomasse) [1].

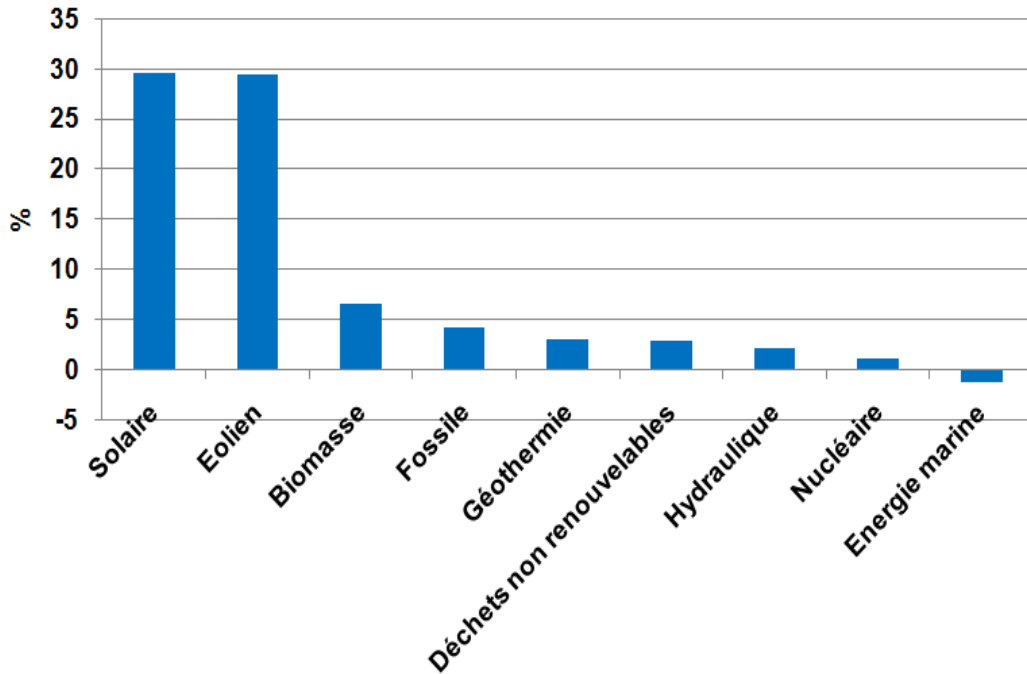


Fig. I-3 : Taux de croissance annuels moyens entre 1998 et 2008, des sources de production électrique mondiale [1]

I.3. Principales sources d'énergie électrique renouvelables

Les principales sources d'énergies renouvelables ainsi que leurs principes, leurs avantages et leurs inconvénients sont données ci-dessous :

L'hydraulique : L'énergie électrique est produite par la transformation de l'énergie cinétique de l'eau en énergie électrique par l'intermédiaire d'un rotor alternateur relié à un ensemble mécanique situé autour de la roue motrice : la turbine. La quantité d'énergie extraite de l'eau retenue derrière un barrage dépend du volume d'eau et de la hauteur de chute. Cette source a l'avantage de ne pas être polluante [7].

Le solaire : L'énergie photovoltaïque est basée sur l'effet photoélectrique. Celui-ci permet de créer un courant électrique continu à partir d'un rayonnement électromagnétique. Le soleil émettant ce type de rayonnement, cette ressource a donc l'avantage d'être inépuisable et utilisable en tout point d'un territoire. C'est également une énergie « propre » puisque que la production énergétique à partir des modules photovoltaïques n'engendre pas des gaz à effet de

serre. Cette ressource a toutefois deux inconvénients, la production est invariablement liée aux conditions climatiques et une surface considérable est nécessaire pour produire de grande quantité d'énergie puisque le rendement des panneaux photovoltaïques est relativement faible [8].

L'éolien : L'activité solaire est la principale cause des phénomènes météorologiques. Ces derniers sont notamment caractérisés par des déplacements de masse d'air à l'intérieur de l'atmosphère. C'est l'énergie mécanique de ces déplacements de masse d'air qui est à la base de l'énergie éolienne. L'énergie éolienne consiste ainsi à utiliser cette énergie mécanique par l'intermédiaire d'un rotor et de pales. Les principaux avantages de cette source sont qu'elle est non polluante (une fois installée sur le site) et que les installations sont réversibles. Néanmoins l'énergie éolienne est intermittente, et l'installation de parc éolien engendre des impacts paysagés et sonores [9].

La biomasse : Il s'agit d'énergie solaire stockée sous forme organique grâce à la photosynthèse. Elle est exploitée par combustion. Cette énergie est renouvelable à condition que les quantités brûlées n'excèdent pas les quantités produites. Le problème plus important est que la biomasse n'est pas inépuisable. Quand on l'exploite de manière naturelle elle est peu menacée mais lorsqu'il s'agit d'une biomasse cultivée (pour les biocarburants par exemple) ou en cas de surexploitation massive de la ressource (comme la déforestation), la production d'une telle énergie peut rapidement avoir de lourds impacts environnementaux [10].

La géothermie : Il existe dans la croûte terrestre un gradient de température qui est en moyenne de 3 °C par 100 mètres. La géothermie vise à étudier et exploiter ce phénomène d'augmentation de la température en fonction de la profondeur. L'exploitation de cette ressource consiste à extraire l'énergie géothermique contenue dans le sol pour l'utiliser sous forme de chauffage ou pour la transformer en électricité à l'aide de turbines. Cette ressource a l'avantage de préserver l'environnement et d'être indépendante des conditions météorologiques (disponible continuellement), elle est donc fiable et stable dans le temps. Malheureusement cette ressource nécessite des forages dont les résultats sont parfois aléatoires et dont le temps de mise en place de l'installation pour son utilisation est assez important [11].

Les énergies marines : L'énergie marine ou des mers est extraite du milieu marin. Il y a notamment l'énergie marémotrice (issue du mouvement de l'eau créé par les marées), l'énergie des vagues (utilise la puissance du mouvement des vagues), l'énergie thermique des mers (produite en exploitant la différence de température entre les eaux superficielles et les eaux profondes des océans), les éoliennes offshore, et l'énergie osmotique (diffusion ionique provoquée par l'arrivée d'eau douce dans l'eau salée de la mer). Tout comme les autres sources d'énergie renouvelable, elle est non polluante lors de la production. On note également que l'énergie potentiellement disponible est énorme et que cette technologie a un bel avenir devant elle [12].

I.4. Différents types de stockage de l'énergie électrique

L'énergie électrique peut être accumulée par différents moyens et sous différentes formes : électrostatique (condensateurs), électrodynamique (circuits bobinés), magnétique et mécanique (volants d'inertie), électrochimique (batteries).

I.4.1. Stockage à petites et moyennes échelles

Batteries électrochimiques : Elles sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte et aux interfaces desquelles interviennent des réactions d'oxydation ou de réduction qui cèdent ou absorbent des électrons. Les ions ainsi générés circulent dans l'électrolyte, ce qui crée un courant.

Volants d'inertie : Les Systèmes Inertiels de Stockage d'Énergie (SISE) comportent un volant d'inertie couplé à une machine électrique pouvant fonctionner dans deux régimes: moteur ou générateur. L'énergie est ici stockée sous forme d'énergie cinétique sur un disque lourd tournant à grande vitesse. Les SISE ont des constantes de temps de quelques minutes à l'heure [13], en fonction de leur conception. Les SISE ont trouvé une application spécifique dans le domaine de l'amélioration de la qualité de l'énergie électrique, en étant capable de maintenir la fréquence et la tension du réseau dans les limites imposées par les règlements. En raison de leur dynamique élevé, de leur bon rendement (~ 90 %) et de leur longue durée de vie (de 10 000 à 100 000 cycles).

Inductances supraconductrices : Le courant circule sans résistance dans une bobine à supraconducteur (maintenue sous une température critique) donc sans dégagement de chaleur par effet joule. Comme les volants d'inertie, ces systèmes ont la faculté de pouvoir décharger la totalité de l'énergie emmagasinée (contrairement aux batteries). Ils sont très utiles dans les

applications qui nécessitent de fonctionner continuellement avec une charge et décharge totale (très grand nombre de cycles). Ils sont aujourd'hui commercialisés dans une gamme de puissances assez large (jusque quelques kWh) [13] [18].

Super-conducteurs : L'énergie électrique est accumulée dans le champ électrique de ces capacités. Contrairement à des dispositifs électrochimiques, il n'y a pas de réaction chimique, ce qui accroît fortement la cyclabilité. Le principe est voisin de celui du condensateur mais l'isolant qui remplace les électrodes est remplacé par un électrolyte conducteur ionique. Dans ce dernier, le déplacement des ions s'effectue le long d'une électrode conductrice à très grande surface spécifique. On obtient donc des meilleures énergies volumiques que dans les condensateurs [49].

Air comprimé en bouteille : Ce système stocke l'énergie sous forme d'air comprimé à haute pression dans un réservoir (généralement des bouteilles) grâce à l'usage d'un compresseur électrique qui peut se transformer en générateur lors de la détente.

Hydrogène : Plusieurs méthodes de stockage de l' H_2 existent. Les principales sont le stockage dans des réservoirs sous forme gazeuse ou liquide, le stockage « sur » des composés solides (adsorption) et le stockage « dans » les hydrures (absorption) [46].

Le tableau Tab. I-1 donne les principales caractéristiques ces différentes technologies de stockage de l'énergie. On remarque de prime abord que les constantes de temps des différents stockages sont disparates. En effet, les inductances supraconductrices, les super-conducteurs et les volants d'inertie, ont des constantes de temps faible, c'est-à-dire que l'énergie stockée ne l'est que pendant un faible moment (de la seconde à l'heure) ce qui limite leurs capacités (jusque quelques kWh). Les autres stockages (batteries électrochimiques et hydrogène) ont par contre une constante de temps plus grande (de la minute à plusieurs jours) et donc une capacité plus grande (quelques MWh). Cette disparité implique des utilisations différentes, mais également des rendements contrastés. Au-delà de 90 % pour les constantes de temps faible et de 30 à 80 % pour les autres. L'air comprimé en bouteille a une constante de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs jours, mais les capacités stockées sont limitées (jusque quelques kWh) [49].

	Inductances supraconductrices	Super-condensateurs	Volants d'inertie	Air comprimé en bouteille	Hydrogène (via une PAC)
Forme d'énergie	Magnétique	Electrostatique	Mécanique	Mécanique	Chimique
Densité énergétique	1 à 5 Wh.kg ⁻¹	5 à 10 Wh. kg ⁻¹	1 à 5 Wh. kg ⁻¹	8 Wh. kg ⁻¹ à 200 bars	300 à 600 Wh. kg ⁻¹
Constante de temps	Quelques secondes à 1 minute	Quelques secondes à quelques minutes	Quelques minutes à 1 heure	1 heure à quelques jours	1 heure à quelques jours
Rendement	> 90 %	> 90 %	~ 90 %	~ 50 %	30 à 50 %
Capacité	Quelques kWh	Quelques kWh	Quelques kWh	Quelques kWh	Quelques Wh à quelques MWh
Cyclabilité	10 000 – 100 000	10 000 – 100 000	10 000 – 100 000	1 000 – 10 000	N/A
Coût (€.kWh⁻¹)	500 à 72 000	50 000 à 150 000	150 à 25 000	50 à 80	15
Coût (€.kW⁻¹)	~ 300	~ 300	300 à 350	400 à 1 200	6 000

Tab. I-1 : *Caractéristiques des différentes technologies de stockage qui peuvent être employées pour des systèmes à petites et moyennes échelles [13] [18]*

I.4.2. Stockage à grandes échelles

Les différentes technologies de stockage qui peuvent être employées pour des systèmes à grandes échelles ainsi que leurs principes sont données ci-dessous [13-18]

Hydraulique gravitaire : Une centrale de pompage-turbinage est une Station de Transfert d'Énergie par Pompage (STEP), où l'eau est refoulée d'un bassin vers un autre, d'altitude supérieure, par une station de pompage-turbinage. En phase de production, sous l'action de la gravité, l'eau en mouvement se reverse sur le plan inférieur, la puissance motrice de l'eau est alors convertie en électricité par la centrale.

Air comprimé en caverne : Les surplus d'électricité générés dans les heures creuses par les centrales de base (nucléaire ou thermique) ou par les EnR (éolien,...) sont utilisés pour comprimer l'air dans une cavité souterraine à l'aide d'un turbocompresseur. L'air est comprimé et stocké dans des cavernes situées à grande profondeur, ce qui permet de résister à la pression de l'air (grâce au poids des terrains situés au dessus de la caverne). La

récupération de l'électricité est faite en envoyant l'air comprimé vers une turbine à gaz. Celle-ci est réchauffée dans une chambre de combustion grâce à un appoint de gaz naturel, puis est détendue dans la turbine. La chaleur résiduelle des fumées peut être récupérée pour faire de la cogénération.

Electrochimique à circulation : Leur technologie est plus complexe et leur capacité est plus grande que celle des accumulateurs classiques. Dans une batterie plomb-acide, par exemple, l'électricité est stockée dans la pile elle-même sous forme d'énergie chimique. Dans le cas des accumulateurs à circulation, on utilise deux électrolytes (liquides conducteurs à base d'ions), qui n'ont pas le même potentiel d'oxydoréduction et sont contenues dans des réservoirs séparés et externes à l'accumulateur. Lorsqu'il faut fournir de l'électricité, les électrolytes (l'oxydant et le réducteur) sont pompés dans leurs réservoirs respectifs. Ces derniers sont séparés par une fine membrane sélective. La différence de potentiel d'oxydoréduction entre les deux liquides provoque un échange de charges électriques à travers la membrane, ce qui génère un courant qui est récupéré par des électrodes. L'inverse de cette réaction chimique se produit lorsqu'un courant, provenant d'une source extérieure d'énergie, est injecté. Cela permet de régénérer les électrolytes, qui peuvent alors être reversés dans leurs réservoirs.

Thermique à réfractaires et à turbine : Technologie en voie d'expérimentation, l'électricité y est stockée par des réfractaires (sous forme thermique) pour alimenter en air chaud une centrale électrique à cycle combiné. Ce principe est envisageable depuis quelques années grâce au développement des turbines à gaz à haute température (supérieure à 1400 °C). En effet, celles-ci autorisent des rendements de conversion de la chaleur en électricité de 60 % dans des cycles combinés. L'avantage est qu'à ce niveau de température, la densité d'énergie pouvant être stockée est considérable [18].

Le tableau Tab. I-2 donne les principales caractéristiques de ces différentes technologies.

Les technologies de stockage à grandes échelles, ont des capacités de stockages importantes (de 10 MWh à 100 GWh) et leurs constantes de temps sont élevées (supérieures à plusieurs jours). Néanmoins, la plupart de ces technologies ont de fortes contraintes. La mise en œuvre d'une installation de stockage gravitaire impose l'existence de retenues d'eau appropriées.

Cette contrainte impose des installations sur des sites très ciblés et donc limités. L'air comprimé en caverne, comme son nom l'indique, nécessite un site avec caverne ce qui limite également les emplacements de ces installations. L'électrochimie à circulation n'a pas de

contrainte topographique mais l'installation de cette technologie nécessite de grande surface. Cette technologie étant à base de produits chimiques polluants, elle est donc peu intéressante au point de vue environnemental. Concernant le thermique à réfractaires et à turbine, cette technologie reste actuellement à l'état de concept, mais semble prometteuse. La réalisation de projets de ce type fixera ses avantages et inconvénients [49].

	Hydraulique gravitaire	Air comprimé en caverne	Electrochimique à circulation	Thermique à réfractaires et turbine
Forme d'énergie	Mécanique	Mécanique	Chimique	Thermique
Densité énergétique	1 kWh.m ⁻³ pour une chute de 360 m	12 kWh.m ⁻³ pour une caverne à 100 bars	33 kWh.m ⁻³	200 kWh.m ⁻³
Rendement	65 à 80 %	~ 50 %	70 à 90 %	~ 60 %
Capacité	1 à 100 GWh	0,1 à 10 GWh	10 à 100 MWh	1 à 100 GWh
Cyclabilité	> 10 000	N/A	N/A	N/A
Coût (€.kWh⁻¹)	70 à 150	50 à 80	100 à 300	50
Coût (€.kWh⁻¹)	600 à 1 500	400 à 1 200	1 000 à 2 000	350 à 1 000

Tab. I-2 : *Caractéristiques des différentes technologies de stockage qui peuvent être employées pour des systèmes à grandes échelles [13] [18]*

I.4.3. Conclusions

Les technologies de stockage à grandes échelles, sont très intéressantes mais elles présentent des contraintes non négligeables. Pour l'hydraulique gravitaire et pour l'air comprimé en caverne, la contrainte est respectivement topographique et géologique, puisque seuls des sites adéquats peuvent bénéficier de ce type de stockage. Concernant l'électrochimie à circulation, la contrainte est plutôt environnementale puisque cette technologie utilise des produits polluants tels que le zinc ou le brome. Le thermique à réfractaires et à turbine est par contre très intéressant, mais reste pour le moment à l'état de concept et aucun projet n'est encore réalisé.

Beaucoup de technologies de stockage à petites et moyennes échelles sont inadaptées pour un stockage au-delà de la journée. Seuls les batteries électrochimiques, l'oléopneumatique et l'hydrogène sont adaptés. Malheureusement, les batteries sont polluantes et l'oléopneumatique est limitée en capacité de stockage. L'hydrogène apparaît donc le vecteur énergétique de l'avenir [19-26].

I.5. Hydrogène : Vecteur énergétique de l'avenir ?

I.5.1. Introduction

L'hydrogène est le plus petit des éléments. C'est l'élément le plus abondant de l'univers, le 9^{me} sur la Terre et le 2^{me} dans les océans [28]. Initialement identifié par **Cavendish** en 1776 et son nom proposé en 1787 entre autres par **Lavoisier** [29] et venant du Grec, signifie qui génère l'eau. Ainsi l'hydrogène réagit avec l'oxygène pour former de l'eau :

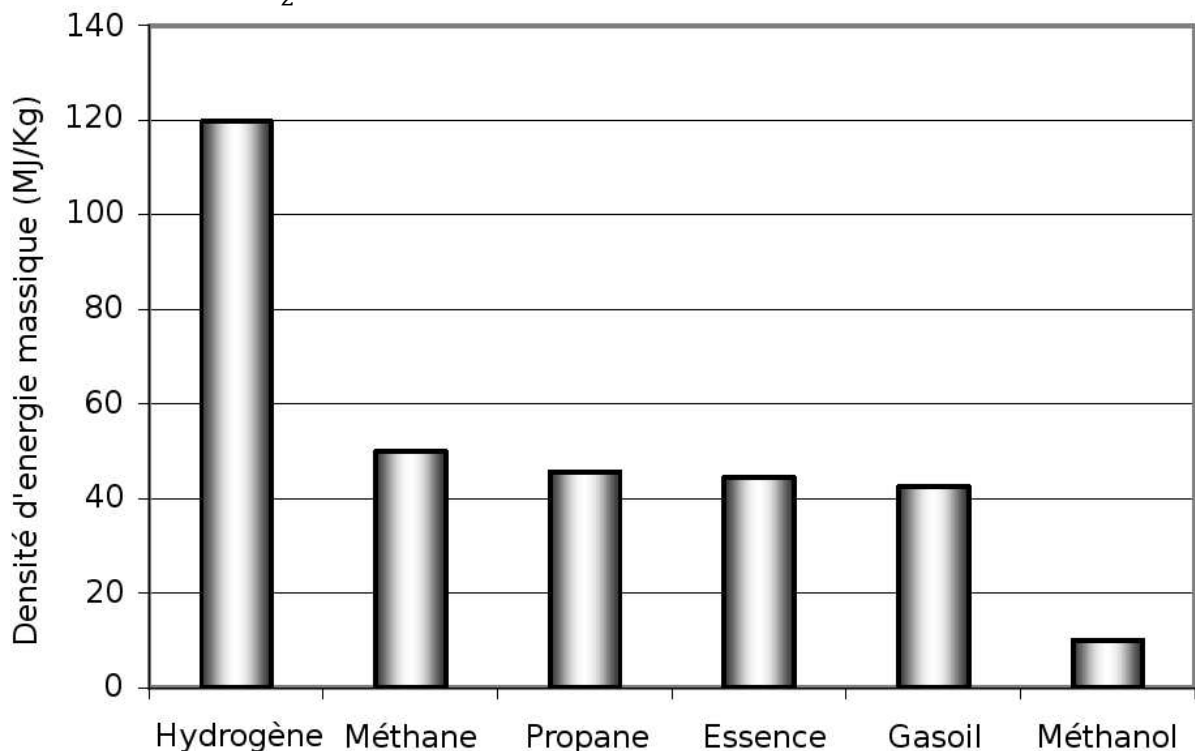
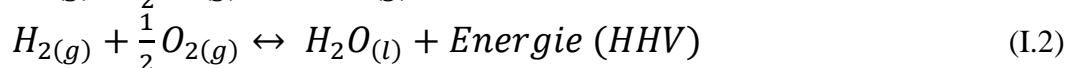


Fig. I-4 : Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie

La quantité d'énergie produite par la combustion d'hydrogène est plus élevée que pour tout autre carburant (Fig. I-4). En comparant les pouvoirs calorifiques (LHV), celui de l'hydrogène

est respectivement 2,4, 2,8 et 4 fois plus élevé que celui du méthane, de l'essence et du charbon [27]. Consommer ainsi de l'hydrogène présente l'avantage de ne pas dégager de CO₂. Mais quant à sa production qui est aujourd'hui à 98% par reformage du pétrole ou du gaz naturel, libère alors de grande quantité de dioxyde. L'hydrogène pourrait être quasi-inépuisable, à condition de savoir le produire en quantité suffisante à un coût compétitif et, idéalement, à partir d'énergie bas carbone (nucléaire et renouvelables). On appelle « **technologies de l'hydrogène** » l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques, ou simplement l'ensemble de la filière hydrogène Fig. I-5.

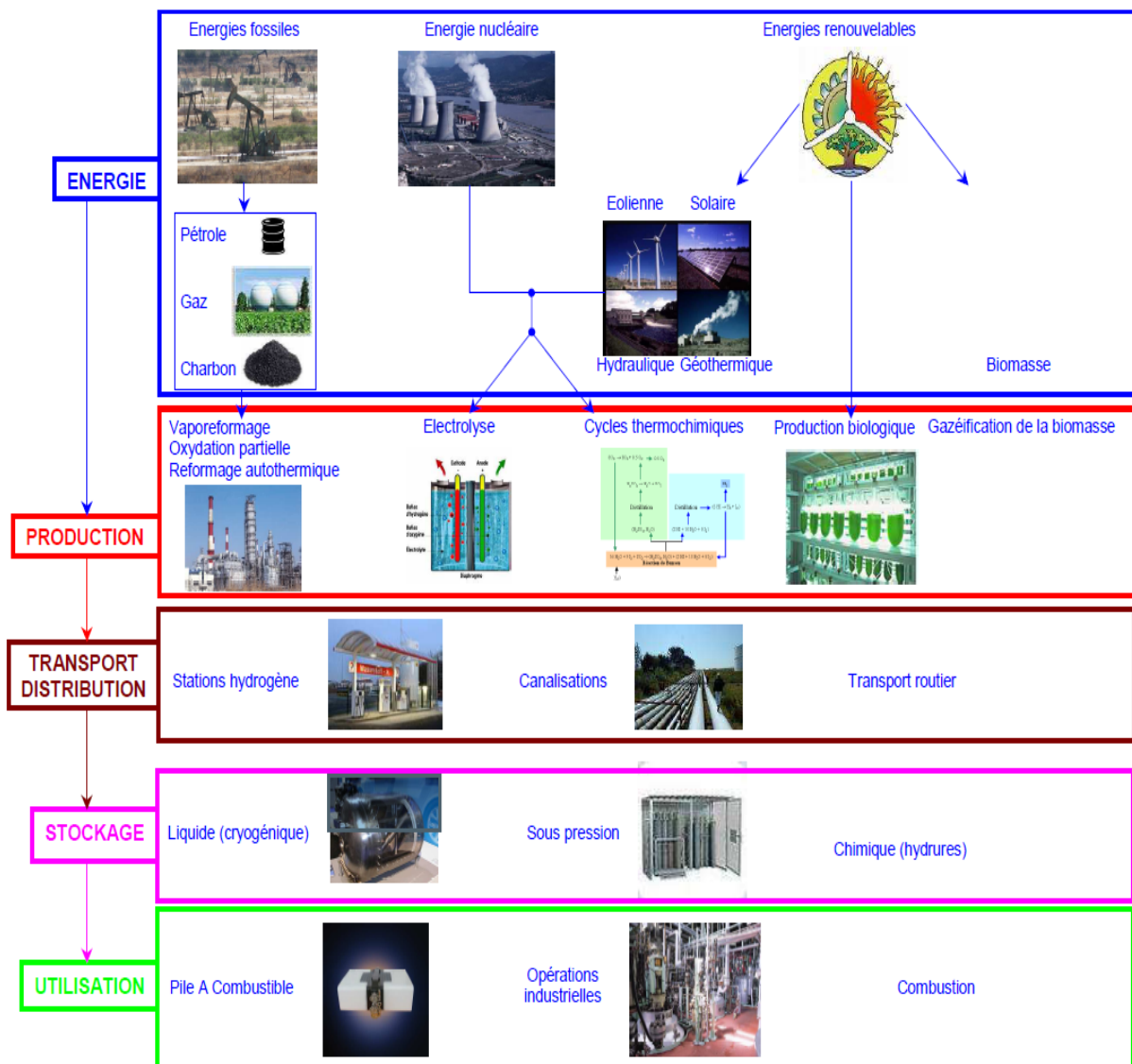
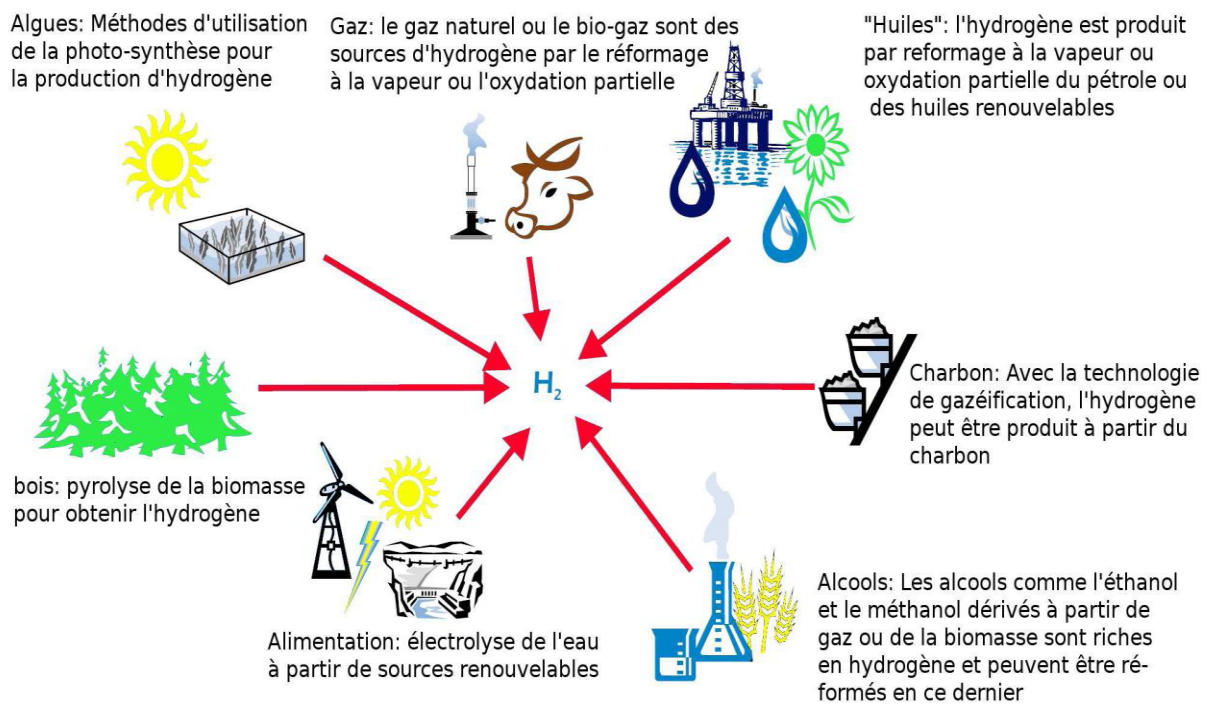


Fig. I-5 : Synthèse de la filière hydrogène [50]

I.5.2. La production d'hydrogène

L'hydrogène est très abondant à la surface de la Terre mais n'existe pas à l'état pur. Il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau, les hydrocarbures. Les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène. La biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène. La Fig. I-6 nous présente différents modes de production de l'hydrogène. Regroupons ces méthodes en plusieurs catégories [30]:

Extraire l'hydrogène de ces ressources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie. **Comme pour l'électricité, on considère ainsi que l'hydrogène est un « vecteur » énergétique.**



Source: Hydro.

Fig. I-6 : Les différents modes de production de l'hydrogène [31]

I.5.2.1. Production d'hydrogène à partir des sources fossiles

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production. La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (de formule chimique CH_4 soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce taux d'hydrogène par

rapport au carbone est le plus important par rapport à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés.

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($H_2 + CO$). Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, le CO_2 issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac.

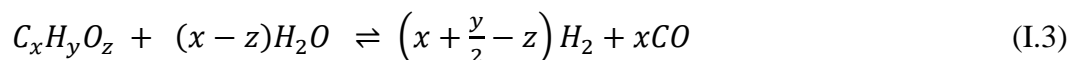
I.5.2.1.a. Le vaporeformage

Le vaporeformage [38], ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (20 à 30 bar). Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Du fait des différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ($H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$) ainsi que des hydrocarbures résiduels. Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Il peut également l'être à partir de méthane ou de naphta. Selon la nature des hydrocarbures utilisés, appelés charge de vaporeformage, et la pureté d'hydrogène souhaitée, différents procédés existent.

Ces différentes charges hydrocarbonées contiennent généralement du soufre, qui est un poison pour le catalyseur utilisé dans l'opération de vaporeformage. Avant l'étape de vaporeformage proprement dite, il est donc nécessaire de procéder à une désulfuration de la charge pour atteindre des teneurs en soufre inférieures à 0,5ppm en masse.

Procédé de vaporeformage :

Une fois la charge désulfurée, la réaction générale de vaporeformage est la suivante :



Cette réaction s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires conduisant à la formation de méthane CH_4 , de dioxyde de carbone CO_2 et de carbone C . La quantité d'hydrogène produite dépend de la charge de vaporeformage. Des compositions type des gaz en sortie de vaporeformage sont données dans le Tableau I-3.

Composition (%vol)	Méthane	Gaz naturel	GPL	Naphta
CH ₄	3,06	2,91	2,39	2,12
CO	12,16	12,62	13,62	14,17
CO ₂	9,66	10,40	12,73	14,19
H ₂	75,12	73,98	71,86	69,52
N ₂	-	0,09	-	-

Tab. I-3 : *Composition de gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées (Pression : 24 bars, température : 850°C, H₂O/C=4) [38]*

La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction dite « Water Gas Shift » qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ selon l'équilibre suivant :



I.5.2.1.b. L'oxydation partielle

L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation ménagée en présence d'oxygène. Cette réaction a lieu à haute température (1200 à 1500°C) et pression élevée (20 à 90 bar) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur.

Le procédé d'oxydation partielle [38] permet de traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide. Les charges classiquement utilisées sont les hydrocarbures lourds et les résidus pétroliers. On peut également utiliser le coke de pétrole ou le charbon, mais on parle alors plutôt de gazéification.

Procédé d'oxydation partielle :

La réaction générale d'oxydation partielle est la suivante :



Cette réaction globale est la résultante de nombreuses réactions intervenant dans le mélange. Il se forme entre autres du carbone, du méthane, de l'hydrogène et des hydrocarbures à chaînes plus courtes que ceux de départ (réaction de craquage). Certaines de ces réactions sont

très exothermiques, d'autres sont endothermiques. Le mélange de gaz doit être bien homogène afin de limiter la température entre 1300 et 1500°C.

Il existe aujourd'hui deux grands procédés d'oxydation partielle qui diffèrent par la mise en œuvre concrète des réactions : le procédé Shell et le procédé Texaco. Le mode de traitement de la chaleur n'est pas non plus le même : récupération de chaleur par contact pour Shell et refroidissement par trempé pour Texaco.

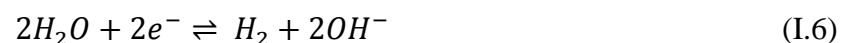
I.5.2.2. Production à partir de l'eau

I.5.2.2.1. L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau consiste à séparer l'eau H₂O en hydrogène H₂ et oxygène O₂ lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Le procédé industriellement disponible à l'heure actuelle consiste à réaliser cette électrolyse à l'aide d'électricité. Au regard du coût de la production par électrolyse, seul 4% de l'hydrogène est actuellement produit par électrolyse dans les cas où l'électricité est bon marché ou lorsqu'une haute pureté d'hydrogène est nécessaire.

I.5.2.2.1.a. Principe de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau consiste en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur deux électrodes. A la cathode se produit la réduction de l'eau suivant l'équation (I.6) et à l'anode l'oxydation des ions hydroxydes selon l'équation (I.7).



Le potentiel théorique pour réaliser cette électrolyse est de 1,481V à 25°C. En pratique, il faut des potentiels de 1,7 à 2,1V, en raison des phénomènes électrochimiques mis en jeu au niveau des électrodes (apparition de surtension) et des pertes électriques (chute ohmique en particulier). Avec de tels potentiels, le rendement global est de l'ordre de 70 à 85%.

Il existe différents procédés de production, selon la nature de l'électrolyte employé (l'électrolyte est le milieu conducteur ionique entre les deux électrodes). L'électrolyte peut être une solution aqueuse acide ou basique, une membrane polymère échangeuse de protons.

Cependant, l'électrolyse de l'eau demande une forte consommation d'énergie électrique. Les développements actuels visent à optimiser le procédé pour réduire le coût de production de l'hydrogène, qui font appelle généralement à des concepts thermodynamiques.

I.5.2.2.1.b. l’électrolyse de la vapeur d’eau a haute température EVHT

La dissociation de la molécule d’eau se fait par apport d’énergie afin de rompre la liaison chimique entre les atomes d’oxygène et d’hydrogène. Dans une cellule d’électrolyse, cette énergie est intégralement apportée sous forme électrique. Cependant, il est possible d’apporter une partie de cette énergie sous forme de chaleur, que l’on peut obtenir à un moindre coût que l’électricité.

L’électrolyse haute température présente deux avantages :

- Une diminution de l’enthalpie libre Fig. I-7, et donc diminution de l’énergie électrique Equation (1.9) ;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (I.8)$$

$$E = -\Delta G/nF \quad (I.9)$$

- Une diminution de la perte ohmique alors que la conductivité augmente.

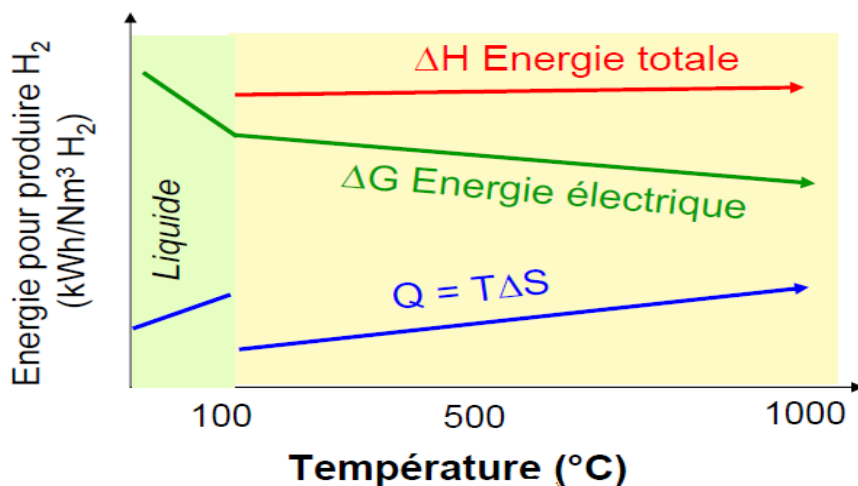


Fig. I-7 : Enthalpie libre ΔG en fonction de la température T [50]

Comme dans le cas de l’électrolyse avec une membrane échangeuse de protons, les technologies d’électrolyse haute température sont basées sur des membranes céramiques conductrices ioniques et en particulier conductrices des ions O₂⁻. Ces membranes sont les mêmes que celles utilisées dans les piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) et les températures de fonctionnement sont les mêmes (600-800°C).

I.5.2.2.1.c. L'électrolyse de la vapeur d'eau a haute pression

Le développement de l'électrolyse à haute pression (pour des pressions jusqu'à 700 bar) vise à produire de l'hydrogène directement stockable sous pression pour éviter l'étape de compression particulièrement coûteuse en énergie.

Cependant, la tension nécessaire à l'électrolyse augmente avec la pression et il devient nécessaire d'utiliser des pompes pour assurer la circulation de l'eau et l'extraction des gaz. La mise au point d'un tel procédé résulte d'un ensemble complexe de compromis comme l'ont montré Roy *et al.* [39]. A l'heure actuelle, les techniques d'électrolyse à pression atmosphérique associées à la compression sont plus rentables que les techniques hautes pressions mais l'écart est relativement faible (de l'ordre de 10%) et l'intérêt des technologies haute pression dépend en partie du mode de stockage utilisé. Dans le cas d'un stockage sur hydrures, la haute pression n'est pas indiquée, par contre dans le cas d'un stockage sous haute pression cette technique est plus intéressante.

I.5.2.2.2. Le cycle thermochimique [50]

Les cycles thermochimiques permettent de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène par une série de réactions chimiques en cycle fermé, i. e. avec un recyclage complet des réactifs en présence. Généralement ces cycles ont lieu à haute température. Contrairement à l'électrolyse, il n'y a pas besoin d'apporter d'électricité pour réaliser la décomposition, cependant les cycles sont plus complexes à mettre en œuvre.

Le cycle le plus prometteur, et qui est largement étudié par le CEA, est le cycle iode/soufre. Il est schématisé Fig. I-8. Ce cycle est basé sur la décomposition à haute température de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon les équations (I.10) et (I.11) et de l'acide iodhydrique (HI) selon l'équation (I.12). Les produits de départ sont régénérés en présence d'eau par la réaction dite de Bunsen, équation (I.13).

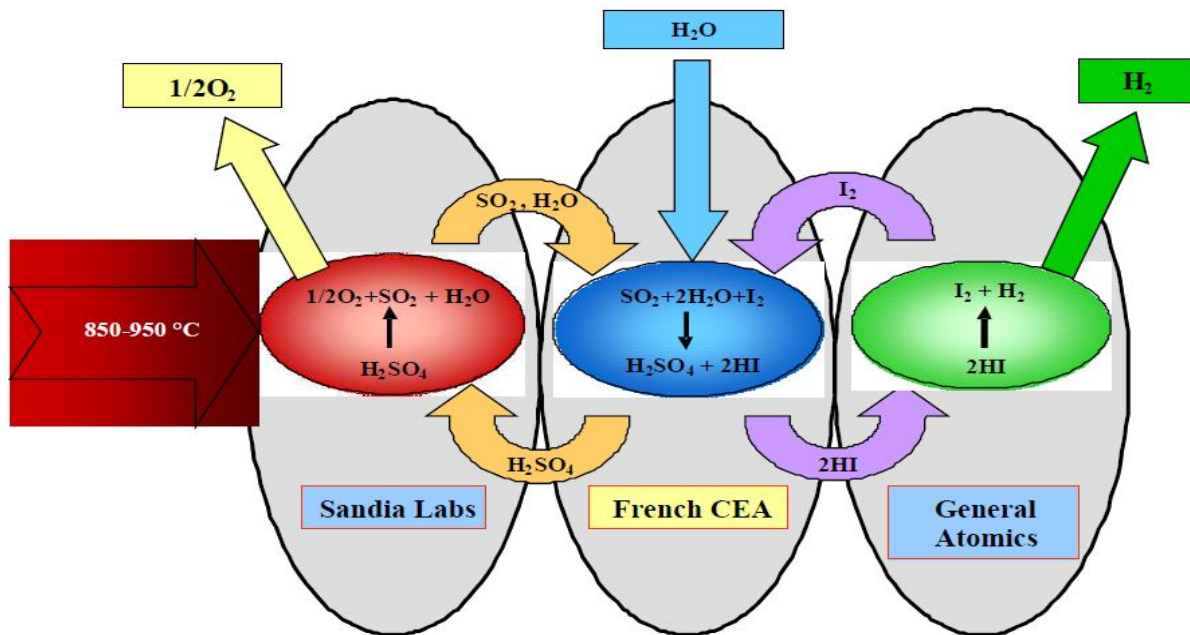
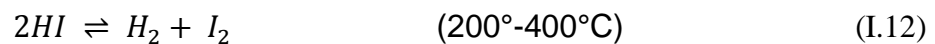
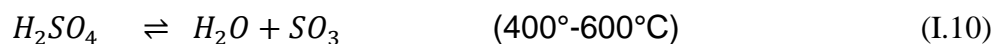


Fig. I-8 : Principe du cycle iode/soufre [40]

Les réactions chimiques mises en jeu par ce cycle sont les suivantes :



I.5.2.2.3. Production biologique

Les organismes photosynthétiques, comme certaines algues vertes ou cyanobactéries, produisent de l'hydrogène lors de la photosynthèse. Cet hydrogène provient de l'électrolyse de l'eau, il n'y a donc pas production simultanée de dioxyde de carbone comme dans le cas des organismes hétérotrophes. Le développement des procédés de production biologique d'hydrogène est à un stade de recherche très amont. En effet, il est nécessaire dans un premier temps de comprendre les phénomènes métaboliques mis en jeu pour définir le réacteur et les conditions adéquates pour obtenir du biohydrogène.



Fig. I-9 : *Chlamydomonas* (algues vertes)

Deux modèles d'organismes photosynthétiques sont étudiés : l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii* Fig. I-9 et la cyanobactérie *Synechocystis* PCC 6803, ces deux organismes ayant la capacité de produire de l'hydrogène dans des contextes cellulaires et bioénergétiques différents. *Chlamydomonas* possède une hydrogénase à fer réduite par la ferrédoxine et *Synechocystis* une hydrogénase à nickel/fer utilisant le NADPH. Le génome de ces deux organismes est connu et de nombreux outils génétiques sont disponibles [41].

I.5.2.2.4. Photo-electrolyse

La photo-électrolyse consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire. C'est le cas notamment avec des photocatalyseurs bien connus comme le dioxyde de titane TiO₂ [42] [47]. Les recherches menées actuellement portent sur l'optimisation de ces photocatalyseurs par ajout d'un co-catalyseur. En effet, le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbé par le dioxyde de titane. L'ajout de co-catalyseur, de colorant ou la modification de la structure permettent d'augmenter cette absorption. Classiquement le dioxyde de titane est associé à de faibles quantités de platine Pt pour permettre la dissociation de l'eau. D'autres cocatalyseurs sont étudiés comme les complexes de bipyridil de ruthénium [43].

D'autres semi-conducteurs sont étudiés en plus du dioxyde de titane ainsi que les co-catalyseurs associés : carbure de tungstène CW et sulfure de cadmium CdS [44].

Une partie de ces recherches, notamment celle sur le rendement d'absorption de la lumière, est commune avec le développement des cellules photovoltaïques.

I.5.2.3. Production à partir de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse est effectuée avec un procédé appelé *transformation thermo-chimique* Fig. I-10. La spécificité de la production d'hydrogène à partir de la biomasse réside dans la phase de préparation, appelé aussi gazéification.

La préparation de la biomasse est une phase délicate dans le sens où la biomasse est composée d'une multitude de résidus de nature et de provenance variées. Les taux d'humidité, de matière sèche, de cendres varient fortement selon les lots.

Au cours de la gazéification, il y a production de gaz (CO, CO₂, CH₄, NO_x, SO₂) mais aussi de condensables (eau, acide acétique, acide formique, acétone, méthanol, acétate de méthyle,

phénol, crésote), de goudrons, de carbone et de sels minéraux [45]. Ces composés sont nocifs pour le procédé de vaporeformage permettant de convertir la phase gazeuse en gaz de synthèse (bouchage des canalisations, corrosion par les acides, empoisonnement des catalyseurs, etc).

Le séchage se fait environ 120-150°C donnera lieu à une matière sèche ($C_6H_9O_4$), qui subira une décomposition thermique à 600°C pour former de charbon de bois. La gazéification, de ce dernier, à 1000°C par réaction avec la vapeur forme de syngaz ($CO + H_2$), qui sera enfin purifié à la chaleur pour former l'hydrogène.

L'efficacité du procédé complet est encore faible étant donné la difficulté à maîtriser la chaleur. A savoir que l'énergie nécessaire pour une mole de H_2 est de l'ordre de 60KJ.

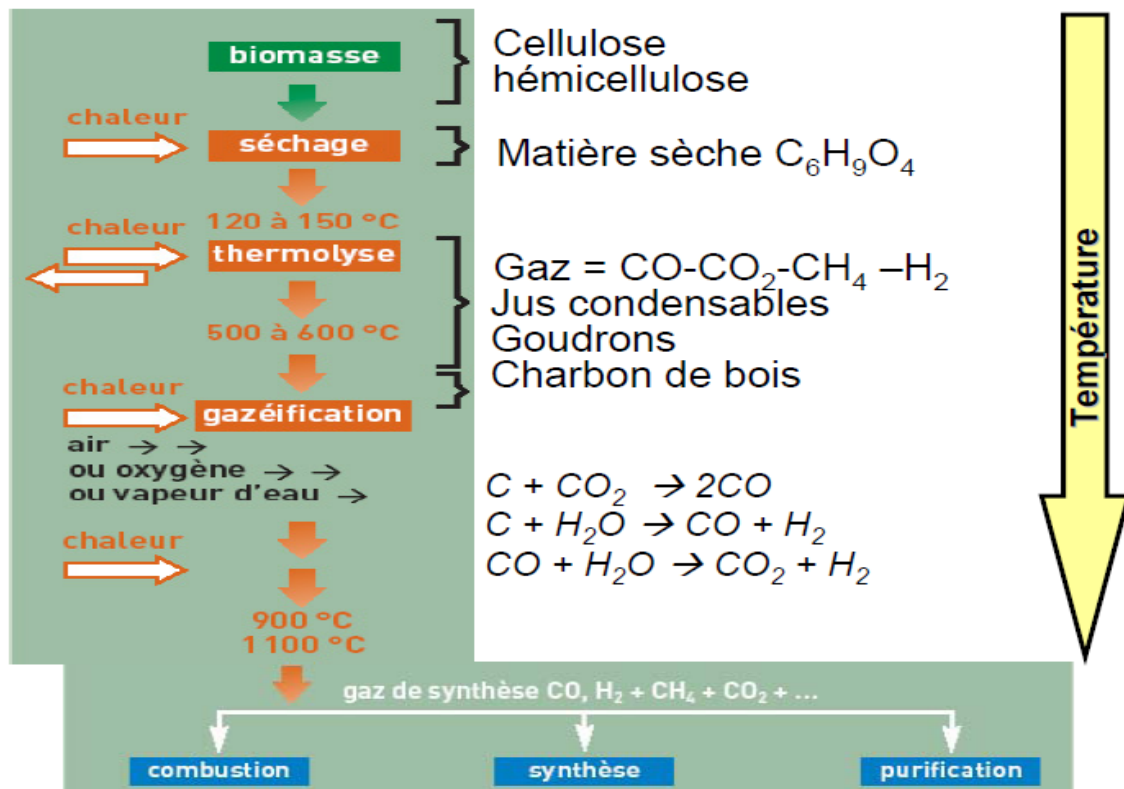


Fig. I-10 : Phases de transformation thermo-chimique de la biomasse en hydrogène

I.5.3. Les principales formes de stockage [51]

Trois grandes familles se distinguent pour le stockage de l'hydrogène : les voies solide, liquide et gazeuse. Züttel [37] présente un tableau Fig. 1-11, plaçant quelques solutions technologiques en fonction de leurs capacités volumique et gravimétrique. La couleur bleu

clair est utilisée pour le stockage gazeux et la rouge pour le stockage liquide (cryogénique). Plusieurs couleurs sont utilisées pour le stockage solide afin de distinguer en vert les hydrures conventionnels, en orange les hydrures complexes. Le but est d'obtenir à court et long terme, des moyens performants de stockage mobile ou stationnaire. Le problème s'avère complexe par le nombre de contraintes à respecter : capacité gravimétrique, capacité volumétrique, coût, cycle de vie, maximum/minimum de la pression délivrée, temps de remplissage, température de fonctionnement, fuites, . . .

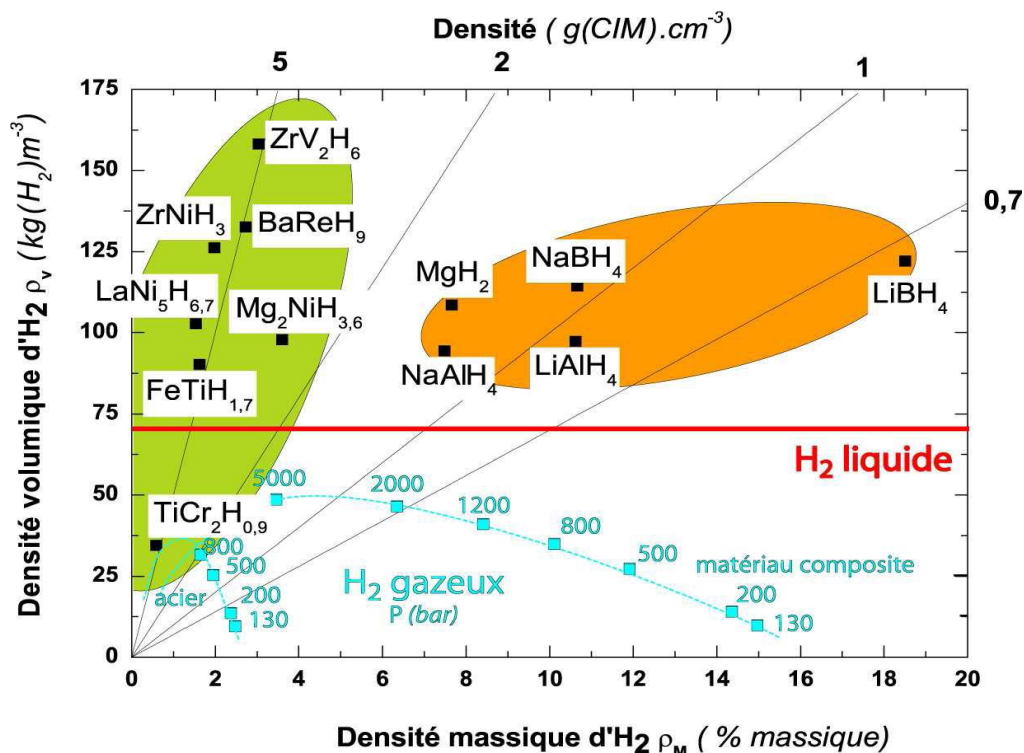


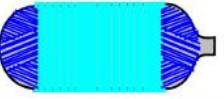
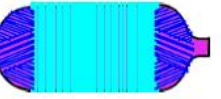






Fig. I-11 : Capacités volumique et gravimétrique de candidat réel ou potentiel au stockage de l'hydrogène [33], d'après Züttel [32]

I.5.3.1. Stockage gazeux

La voie gazeuse est la plus simple et la plus répandue des technologies de stockage. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. Les réservoirs actuellement développés fonctionnent avec des pressions maximales aux alentours de 300-350 bar (30-35 MPa) voir 480 bar. Le travail actuel consiste à créer des réservoirs gazeux sous 700 bar afin d'améliorer la capacité volumique, principal défaut de cette technologie.

Pour leur conception, les réservoirs gazeux sont regroupés sous 4 types :

Type	I	II	III	IV
Schéma				
Réalisation				

Tab. I-4 : Les différents types de réservoirs gazeux [34] [35]

Pour chaque type de réservoir, le choix de l’enveloppe (liner) en contact avec l’hydrogène est de première importance. Dans le cas du Type I, les contraintes mécaniques sont directement reprises par le liner ; un matériau à grande limite élastique sera donc privilégié (Acier). En revanche, dans le cas des réservoirs de type III et IV, le liner sert de barrière à hydrogène. Un matériau peu perméable à l’hydrogène sera alors préféré (Aluminium dans le cas de type III). Largeur des fibres, motifs, angles d’enroulement et nombre de passes font partie des critères à optimiser pour l’enroulement filamentaire.

I.5.3.2. Stockage liquide

Pour stocker l’hydrogène à l’état liquide, on le refroidit jusqu’à 20 K (-253 °C). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications spatiales ou de stockage stationnaire (hôpitaux, station service). La capacité volumique est certes importante mais la très faible température reste le problème majeur de cette technologie. De plus, l’énergie de liquéfaction est élevée.

Cette technologie se prête plus au stockage stationnaire pour lequel de grands moyens d’isolation thermique peuvent être mis en œuvre (Station services Air_Liquide, Linde cf). En revanche, dans le cas des applications mobiles où l’isolation thermique est limitée, le réchauffement du réservoir conduit à l’évaporation de l’hydrogène qui doit alors être libéré afin de limiter la pression interne dans le réservoir. L’utilisation d’un véhicule hybride (essence/hydrogène) permet alors d’aller faire le plein d’hydrogène pour un long trajet.

I.5.3. 3. Stockage solide

De stockage solide fonctionnent dans les conditions standards de température et de pression. Le stockage solide se présente sous plusieurs formes. Le tableau Tab. 1.2 présente 4 grandes classes.

<p>Stockage par adsorption</p> <ul style="list-style-type: none"> - charbon actif - nanotubes - nanofibre de graphite - MOFs, Zéolites,... 	<p>Hydrures chimiques (réactif avec l'eau)</p> <ul style="list-style-type: none"> - NaH encapsulé - LiH et MgH₂ - CaH₂, LiAlH₄,...
<p>Hydrures réversibles</p> <ul style="list-style-type: none"> - Alliages et composés intermétalliques - Nanocristaux - Hydrures complexes 	<p>Hydrures chimiques (thermique)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Borozane d'ammoniac - Hydrure d'aluminium

Tab. 1.5: Les différents groupes de stockage solide [36]

I.5.3.4. Comparaison des modes de stockage

Un tableau comparatif des modes de stockage est dressé (Tab. 1-5).

L'ère de l'hydrogène a commencé. Des bus en service régulier (MAN, DaimlerChrysler) sont d'ores et déjà équipés de réservoir gazeux [30]. Cette technologie crée un marché permettant le développement d'une infrastructure. Depuis les années 70, BMW imagine l'hydrogène comme futur pour l'automobile. Aujourd'hui BMW utilise le stockage cryogénique pour ses véhicules à combustion interne hybride essence/hydrogène. Cependant, pour améliorer l'autonomie (5 kg d'hydrogène pour 500 km pour un véhicule standard, 8 kg pour 200 km pour la BMW Hydrogen 7), le stockage solide doit jouer un rôle soit en s'alliant au stockage gazeux (projet Solhy, MHHP de Toyota) soit en améliorant principalement les performances gravimétriques.

Technologie de stockage d’hydrogène	Avantages	Limites
Hydrogène gazeux comprimé	Technologie maîtrisée jusqu’à 350 bar Possibilité de faible coût	densités faibles. Même comprimé à 700 bar, les densités de stockage sont inférieures à celle du stockage l’hydrogène liquide. Coût de compression élevé.
Hydrogène cryogénique	Technologie maîtrisée Bonnes densités de stockage	Évaporation Difficulté d’isolation Grande consommation d’énergie pour la liquéfaction
Hydrures métalliques	Quelques technologies disponibles Température et pression de fonctionnement proches de l’état standard Possibilité de formes complexes	Lourds Cyclage Coût actuel Gestion des flux de chaleurs
Structures de carbone	Bon marché Légers	Grandes capacités de stockage à démontrer.

Tab. I-5 : Comparatif des technologies de stockage [36]

I.5.3. Transformer l’hydrogène en énergie [51]

Pour les applications mobiles, deux voies se présentent principalement pour l’utilisation de l’hydrogène comme vecteur d’énergie : moteur à combustion interne et pile à combustible.

I.5.3.1 Combustion interne (ICE)



Figure (a) Ingolstadt, StorHy, Sep. 2006



(b) Implantation d’un stockage cryogénique couplé à moteur à combustion interne

Fig. I.12: BMW, moteur à combustion interne et stockage cryogénique [30]

BMW propose une berline avec un moteur à combustion interne d'hydrogène, couplé à un stockage cryogénique. Pouvoir "brûler" l'hydrogène dans des moteurs à explosion permet de proposer des véhicules hybrides. Les inconvénients de la combustion interne se trouvent dans le rendement, limité par le cycle de Carnot (30 -35 %) et la formation d'oxydes d'azote non désirables [30].

I.5.3.2 Pile à combustible

La pile à combustible utilise l'hydrogène et l'oxygène comme couple électrochimique d'oxydoréduction. La réaction se produit au sein d'une structure composée de l'anode (qui reçoit l'hydrogène), de la cathode (recevant l'oxygène de l'air) qui sont séparées par un électrolyte (matériau qui permet le passage des ions). Le rendement est compris entre 50 - 60 % en ne prenant en compte que l'énergie électrique dégagée.

Cependant, une grande partie de l'énergie se dégage sous forme de chaleur qui peut être réutilisée pour libérer l'hydrogène du réservoir (désorption par élévation de la température dans les CIMs) ou pour participer à un phénomène de co-génération : production conjointe d'électricité et de chaleur portant le rendement global d'une installation à 80 - 90 %.

I.6. Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une présentation générale de la production d'électricité à partir des énergies renouvelables et leur stockage et de la filière hydrogène (production, stockage et conversion pour des fins énergétiques).

Comme les ressources fossiles (actuellement elles sont la source principale de production d'électricité dans le monde) sont limitées, non renouvelables, et leurs combustions engendrent des gaz à effet de serre. Pour remédier à ces problèmes, l'importance donnée aux énergies renouvelables, pour produire de l'électricité, est toujours en augmentation notamment dans les filières solaire et éolienne. Ces sources étant généralement intermittentes, pour cela un système de stockage « propre » était nécessaire. Depuis plusieurs années, l'hydrogène semble être le vecteur énergétique de l'avenir. Pour convertir l'hydrogène en électricité il nécessite un convertisseur électrochimique appelé pile à combustible, qui sera notre objet d'étude dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Concepts sur les piles à combustible

II.1. Introduction

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie interne d'un combustible d'une réaction directement en énergie électrique avec dégagement de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé, Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaine de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

II.2. Historique

Le principe de la pile à combustible fut découvert en 1802 par l'anglais Sir Henri David, qui démontra d'une manière conceptuelle la possibilité de générer l'électricité à partir de l'électrolyse inverse de l'eau. C'est en 1839 que William GROVE décrit la première pile à combustible. Elle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Dès 1855 de nouveaux concepts, à haute température, utilisant des électrolytes fondus, sont mis au point. Les résultats sont modestes et en 1939, le bilan du premier siècle de recherche est plutôt pessimiste, malgré les potentialités indéniables de la filière hydrogène.

Après 1945, trois groupes de recherche (aux Etats Unis, en Allemagne et en URSS) reprennent les études sur les principaux types de générateur, en apportant les améliorations technologiques nécessaires à un développement " industriel ".

La pile à combustible a trouvé un regain d'intérêt au début des années 60, lorsque la NASA (Nation Aeronautique and Space Administration) chercha une solution énergétique plus

satisfaisante que les batteries, l'énergie solaire et l'énergie nucléaire. Cette recherche a mené la technologie de pile à combustible à un développement de la première membrane échangeuse de protons [68].

les piles servaient de générateur pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de General Electric) et Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney). Ayant prouvé leur efficacité, les piles sont toujours employées dans les navettes américaines.

L'un des moments clefs du développement des recherches sur les piles à combustible est le premier choc pétrolier de 1973. Pour la première fois apparaît la nécessité d'être indépendant sur le plan énergétique. Ceci accélère les recherches tant aux Etats-Unis qu'en Europe et au Japon. Les recherches menées pendant cette période seront essentiellement fondamentales et viseront à développer et améliorer les différents composants de la pile. En 1970, Du Pont met au point la membrane Nafion, qui sert d'électrolyte aux piles de type PEMFC.

Les choix des années 80, malgré quelques réussites, les piles restent à cette époque coûteuses, de faible durée de vie, avec un volume et un poids trop importants pour être insérées dans un véhicule. Pour ces raisons, les travaux ralentissent ; en France : seule une veille technologique ainsi que des travaux universitaires sont maintenus. En revanche, les Etats Unis, le Japon et l'Allemagne ont poursuivi leurs recherches. Les PEMFC ont connu un développement accentué après 1987 avec la création de la firme canadienne Ballard.

C'est réellement au début des années 1990 que les piles connaissent un regain d'intérêt. Cela est dû à plusieurs facteurs déterminants. L'aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet de serre, les progrès technologiques et les premiers prototypes (véhicules, installations stationnaires) sont développés. Les PEMFC qui peuvent être utilisées dans des applications stationnaires, portables et mobiles bénéficient ainsi d'une certaine synergie.

II.3. Principe de fonctionnement

Le principe de base de fonctionnement de la pile à combustible repose sur celui de l'électrolyse inverse de l'eau. Les combustibles utilisés sont l'hydrogène pur ou les hydrocarbures. Pour pouvoir utiliser des combustibles de type méthane ou autres alcools, il faudrait des températures de fonctionnement élevées. Pour cette raison, on privilégie l'emploi de l'hydrogène pur pour les piles à combustible fonctionnant à basse température, les carburants traditionnels s'avérant trop peu réactifs à ces températures.

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode qu'on nomme cellule Fig. II-1. Cet empilement est contenu entre deux plaques bipolaires qui, par un système de rainure, assurent une arrivée des gaz combustible et comburant de manière homogène sur toute la surface des électrodes.

L'hydrogène entre dans la pile du côté de l'anode et l'oxygène du côté de la cathode. Les gaz sont amenés sur les électrodes par des couches de diffusion, hydrophobes et conductrices qui permettent d'une part l'alimentation en gaz sur toute la surface des électrodes et d'autre part un contact électrique entre la couche réactive et la plaque bipolaire [52].

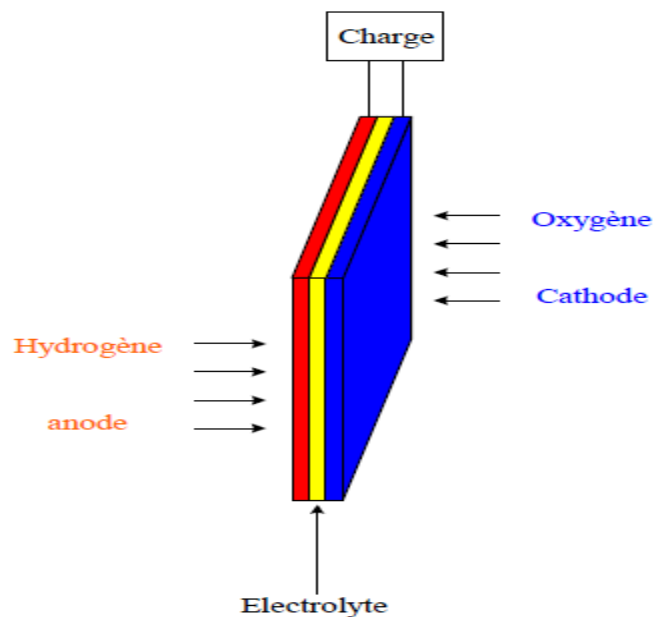


Fig. II.1: Représentation schématique d'une cellule de pile à combustible [70]

II.4. Les différents types de pile à combustible :

En règle générale, les piles à combustible sont classifiées selon le type d'électrolyte utilisé, à l'exception des piles de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui n'est autre qu'une pile PEM utilisant du méthanol comme carburant qui est directement envoyé à l'anode.

La deuxième caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement. On distingue six types les plus utilisés au stade de recherche et développement ou au stade de l'industrialisation qui sont :

- Les piles à membranes polymère échangeuse de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell)
- Les piles au méthanol direct (**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell)
- Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell)

- Les piles alcalines (**AFC** Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à oxydes solides (**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell)
- Les piles à carbonates fondus (**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell)

La Fig. II-2 donne la classification des différentes piles à combustible selon leur puissance électrique, leur rendement et leurs applications.

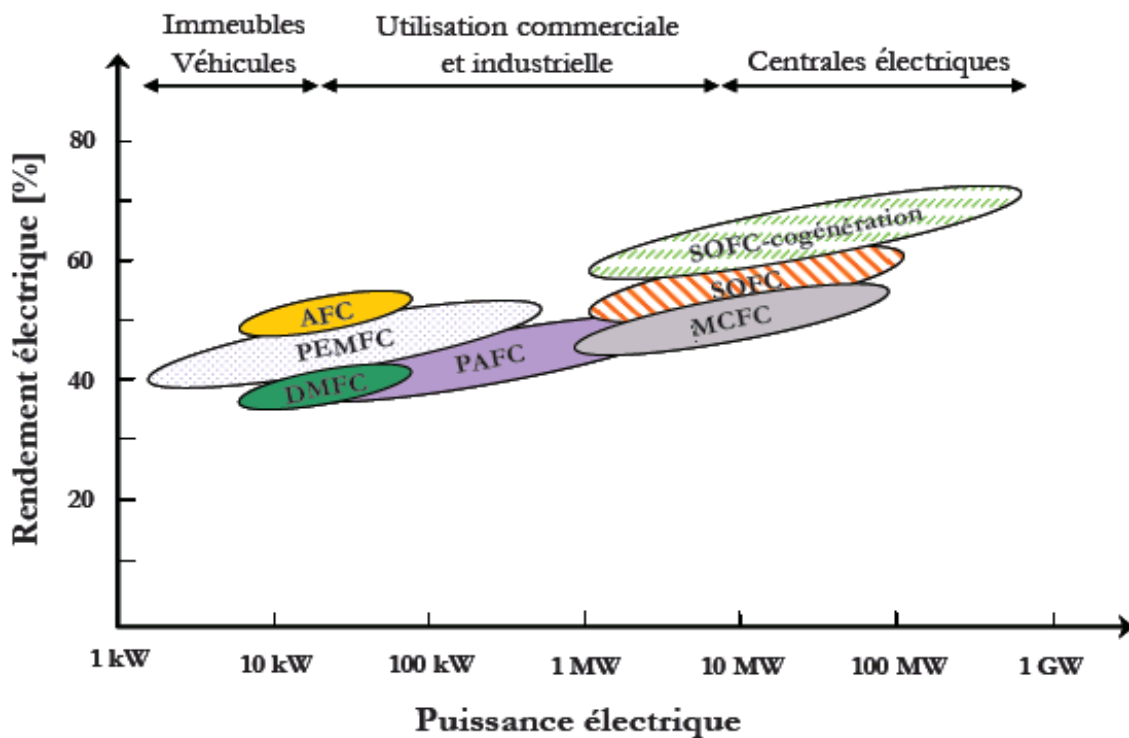


Fig. II-2 : Classification des piles à combustibles selon la puissance et le rendement électrique

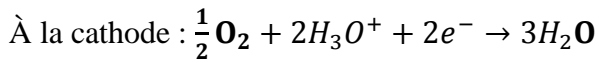
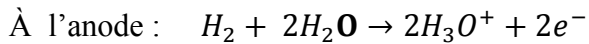
II.4.1. les piles à combustible à Basse Température :

On distingue quatre types qui sont : PEMFC, DMFC, PAFC et AFC

II.4.1.1. Pile à membrane à électrolyte polymère (PEMFC)

C'est la technologie la plus prisée surtout après l'avènement des membranes Nafion au début des années 80. Elle fonctionne à des températures basses (80°C) de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Cette dernière permet le passage des protons H⁺, un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes, cependant, le monoxyde de carbone peut être absorbé sur ce catalyseur. Quant aux plaques bipolaires, elles peuvent être conçues de trois manières différentes à savoir en composite, en métal ou en graphite. La PEMFC présente une densité de puissance élevée, un poids léger et un volume faible. Pour

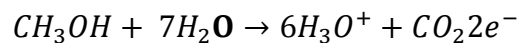
fonctionner, cette technologie nécessite seulement de l'hydrogène et de l'oxygène provenant de l'air [53] [54]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :



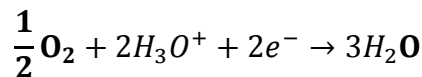
II.4.1.2. Pile à méthanol direct (DMFC)

Une pile qui utilise du méthanol et l'eau comme combustible directement sur l'anode. Elle utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions qui se présente sous forme de membrane. Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les plaques bipolaires sont, quant à elles, faites de graphite, de métal ou de composite [57] [58]. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

À l'anode :



À la cathode :



II.4.1.3. Pile à acide phosphorique (PAFC)

C'est une pile généralement réservée aux applications stationnaires, d'où un développement et une commercialisation plus importants comparés aux autres technologies de piles. Il existe déjà des centrales électriques installées dans le monde et qui fournissent des puissances entre 5 et 20 MW [56]. L'électrolyte est de l'acide phosphorique sous forme liquide. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone. Le catalyseur est à base de platine. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat dans lequel l'électrolyte est stocké.

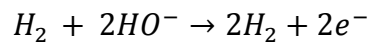
II.4.1.4. Pile alcaline (AFC)

Les piles alcalines sont les piles à combustible développées au début des années 60 pour alimenter la navette spatiale Apollo. Elle utilise un électrolyte liquide, en général de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui a l'avantage d'accélérer la réduction de l'oxygène. Cependant, elle ne travaille correctement que lorsqu'elle utilise de l'hydrogène et de

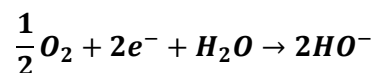
l'oxygène pur. En effet, lors de l'utilisation d'air ou d'hydrogène réformé, le dioxyde de carbone contenu dans ces derniers réagit avec l'électrolyte KOH et forme du carbonate de potassium, ce qui réduit la mobilité des ions. Cette pile a l'avantage d'utiliser une grande variété de catalyseurs et présente le meilleur rendement de toutes les piles à combustible.

Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

- À l'anode, avec un catalyseur au nickel, ou au platine-palladium, on a :



- À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a :



II.4.2. Piles à combustible à haute température

On distingue deux types qui sont : MCFC et SOFC

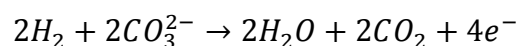
II.4.2.1. Pile à carbonate fondu (MCFC)

Elles sont des piles de seconde génération, car sont apparues bien après les piles fonctionnant à basses températures. Ces piles fonctionnent à des températures élevées (600°C à 700°C) ce qui améliore la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. Les systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements électriques supérieurs à 50%. De plus, elles peuvent utiliser une large gamme de carburant, grâce au reformage interne et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO₂ comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

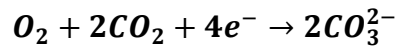
L'électrolyte est constitué d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenu par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO₂). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel. Le choix des matériaux est important, en raison de la température de fonctionnement élevée et de la nature hautement corrosive de l'électrolyte [55].

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium, on a la réaction:



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:



II.4.2.2. Pile à oxyde solide (SOFC)

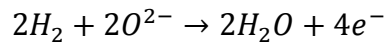
La caractéristique principale de cette pile est qu'elle fonctionne à haute température qui est de l'ordre de 650°C à 1000°C.

Pour cela, c'est une pile généralement exploitée en cogénération et destinée à la production d'électricité décentralisée pour des gammes de puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW. L'utilisation directe d'hydrocarbures facilement reformés, en se passant de catalyseur à base de métaux nobles, est la conséquence du fonctionnement à hautes températures.

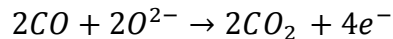
L'électrolyte est solide, habituellement du Zirconium (Zr²⁺) dopé avec de l'yttrium (Y³⁺), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O²⁻). Contrairement aux autres technologies, la pile à oxyde solide peut être de forme tubulaires ou planaires [59] [60].

Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

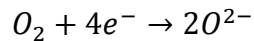
À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction:



Ou :



Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction:



II.5 Applications

Les marchés potentiels des piles à combustible apparaissent aujourd'hui multiples, ils sont généralement classés en trois grandes familles d'application: portables, stationnaires et transport.

II.5.1. Les applications portables

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile (qui consomme une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW, 50 mW en veille et quelques watts en conversation) et l'ordinateur portable (qui consomme en moyenne 10 W). Ces deux applications connaissent une très forte croissance, mais sont de plus en plus handicapées par l'autonomie de leur batterie, même la plus performante comme la batterie lithium-ion. Cette dernière atteint aujourd'hui une énergie spécifique de l'ordre de 160 Wh/kg qui laisse généralement quelques jours d'autonomie à un téléphone portable et environ 3 heures à un ordinateur portable. Or les

clients demandent aujourd'hui 3 à 5 fois mieux alors que la batterie électrochimique est proche de ses limites. Pour donner une idée de l'enjeu, il suffit de considérer le marché des «portables»: 300 millions d'unités vendues pour les téléphones mobiles fin 1999 dans le monde et 640 millions en 2005; 18 millions d'ordinateurs portables vendus en 1999 et 40 millions en 2005.

La solution qui fait l'objet de recherches importantes, essentiellement aux États-Unis, est une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur rechargera son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes, et chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement.

Des prototypes existent déjà et les premiers produits commerciaux sont prévus d'ici trois à quatre ans. La technologie qui sera utilisée est la PEMFC du fait de sa basse température de fonctionnement et de sa technologie tout solide, alimentée soit directement en hydrogène, soit méthanol dans sa version méthanol direct. En terme de coût, la référence est celle de la meilleure batterie actuelle, soit environ 0,80 \$/Wh.

En ce qui concerne les applications portables, les critères économiques seront probablement d'une importance moindre que pour les autres domaines, car la qualité du nouveau service rendu justifiera, au moins dans un premier temps, un surcoût par rapport à la solution actuelle.

II.5.2. Les applications stationnaires

Compte tenu de la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier aux États-Unis. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications: la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW à quelques MW) et la production individuelle ou domestique (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 2 à 7 kW).

De nombreux projets et démonstrations existent déjà dans le premier domaine. Ils sont généralement basés autour de la technologie PEMFC, même si d'autres technologies (MCFC et SOFC) font également l'objet de tests, mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation proche.

Dans le domaine de la production individuelle (habitat), plusieurs projets sont en cours de réalisation. Des tests sont actuellement réalisés avec plusieurs prototypes en situation réelle et la première commercialisation était en 2002, avec un coût annoncé autour de 0,10 \$/kWh électrique. Ces appareils basés sur une technologie de type PEMFC fournissent électricité et chaleur à 60°C (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques: un reformeur transforme le combustible hydrocarbure (généralement du gaz naturel) en hydrogène.

Le marché mondial potentiel des piles à combustible, pour le seul stationnaire, est estimé à près de 60 milliards de dollars à l'horizon 2030. Quant au coût objectif, il se situe autour de 1300 \$/kWh installé pour le système complet. Il correspond au niveau actuel de développement de cette technologie ce qui explique les délais proches (à partir de 2002) généralement annoncés par les divers constructeurs (essentiellement américains jusqu'à maintenant) déjà engagés sur ce marché. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie pile à combustible.

II.5.3. Les applications de transport

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs besoins, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3 000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue. Il est évident que la technologie et la durée d'amortissement (donc les coûts admissibles) ne seront pas du tous les mêmes.

II.6. récapitulatif

Le Tab. I-1 présente les différentes technologies de piles à combustible et leurs principales caractéristiques.

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Électrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Type de charge transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement (en °C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1 000
Combustible	H_2	H_2	Méthanol	H_2	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air

Tab. I-1 : Différentes technologies de piles à combustibles [56].

II.7. Choix technologique de la pile à combustible.

La technologie PEM retient l'attention pour trois raisons essentielles [61].

1) Sa température de fonctionnement relativement basse laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à température ambiante, ce premier point est essentiel pour l'application propulsion électrique que nous traitons.

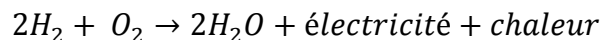
2) Elle est, ensuite, insensible à la présence de CO_2 dans l'air, contrairement à la filière alcaline.

3) Enfin elle est de technologie «tout solide » et donc peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide (pas de pièces mobiles au sein du convertisseur) ainsi qu'une industrialisation plus aisée : ceci permet d'envisager un coup prospectif compatible avec le marché visé, d'autant qu'elle offre une compacité sensiblement supérieure à celle des autres filières.

II.7.1. Principe de fonctionnement de la PEMFC [48]

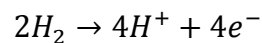
Le principe de base de fonctionnement de la pile à combustible repose sur celui de l'électrolyse inverse de l'eau. Les combustibles utilisés sont l'hydrogène pur ou les hydrocarbures. Pour pouvoir utiliser des combustibles de type méthane ou autres alcools, il faudrait des températures de fonctionnement élevées. Pour cette raison, on privilégie l'emploi de l'hydrogène pur pour les piles à combustible fonctionnant à basse température, les carburants traditionnels s'avérant trop peu réactifs à ces températures.

Une relation chimique décrit son principe. Cette réaction chimique est une oxydoréduction électrochimique. Elle fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur, selon la réaction chimique globale suivante [62].

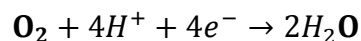


Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) qui seront les conducteurs électroniques, séparées par un électrolyte solide qui sera le conducteur protonique. Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

A l'anode : couple H^+/H_2 (électrolyte acide)



A la cathode : couple O_2/H_2O



Ces réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur (platine), en des points appelés « points triples » Fig. II-3 :

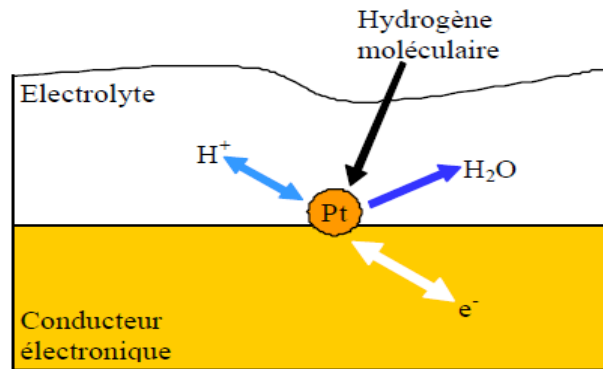


Fig. II-3 : Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique [48]

En ces points, nous trouvons, autour de la particule de catalyseur :

- Une continuité physique avec l'électrolyte pour assurer la conduction des protons H^+ .
- Une continuité physique avec le conducteur électronique qu'est l'électrode, pour assurer la conduction des électrons e^- .
- Une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire.
- Une structure hydrophobe pour assurer l'élimination de l'eau formée, dans le cas de la cathode.
- Une structure thermiquement conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction.

Nous pouvons ainsi apprécier la difficulté de réalisation de cette interface qui représente un point clé de la réalisation de l'ensemble Electrode-Membrane-Electrode, appelé souvent EME.

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible peut être résumé par le schéma suivant Fig. II-4 :

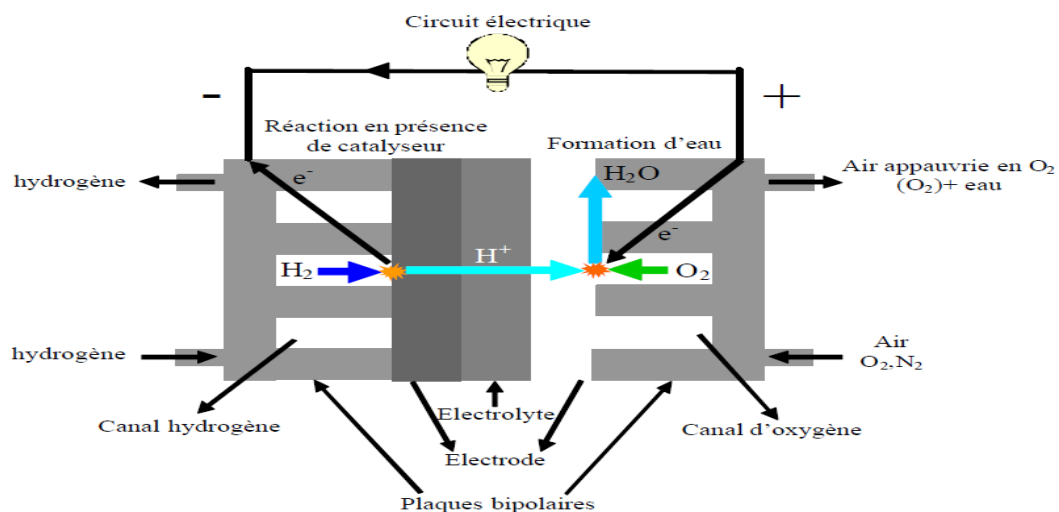


Fig. II-4 : Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC

II.7.2 Avantages et inconvénients des piles à combustible de type PEM [55]

Les avantages et inconvénients des piles à combustible dépendent bien entendu du type de pile considéré et donc de l'application envisagée. Nous nous intéressons principalement ici à la pile PEM même si certaines des qualités et des défauts de cette pile se retrouvent sur d'autres types de pile.

II.7.2.1. Avantages

Les avantages généralement cités sont :

- ✓ Un rendement de conversion important : grâce à la conversion de l'enthalpie libre de la réaction chimique en énergie électrique, les pertes dues normalement à la combustion du combustible, puis à la conversion de cette chaleur de combustion en énergie mécanique et enfin de l'énergie mécanique en électrique sont évitées ;
- ✓ Un générateur propre : les piles à combustible ne rejettent pratiquement pas de gaz nocifs (CO_2 , NO_x) au niveau du cœur de pile.
- ✓ Un système modulable : les piles à combustible sont modulables dans le sens où la taille d'une pile à combustibles peut facilement être augmentée ou réduite et le rendement électrique est relativement indépendant de cette taille.
- ✓ Un système relativement silencieux ; comme elle ne comporte pas la partie mobile au niveau du cœur, le fonctionnement des piles se fait sans nuisances sonores importantes. De ce fait, les piles à combustible peuvent être placées à proximité de quartiers résidentiels.

II.7.2.2. Inconvénients

Elles présentent aussi quelques inconvénients :

- ✓ Un fonctionnement à basse température imposé par la membrane actuellement utilisées. Il s'ensuit la nécessité d'utiliser d'une part comme catalyseur du platine et d'autre part d'alimenter le cœur de pile par de l'hydrogène par ce qui nécessite soit l'utilisation de bouteille soit un mode de reformage performant.
- ✓ Une technologie qui est encore au stade artisanal ce qui induit des coûts de fabrications élevés. Bien que la structure du cœur de pile soit assez simple.
- ✓ Une durée de vie encore faible en particulier si le courant délivré subit des variations importantes et répétées.

II.7.3. Constitution d'une PEMFC

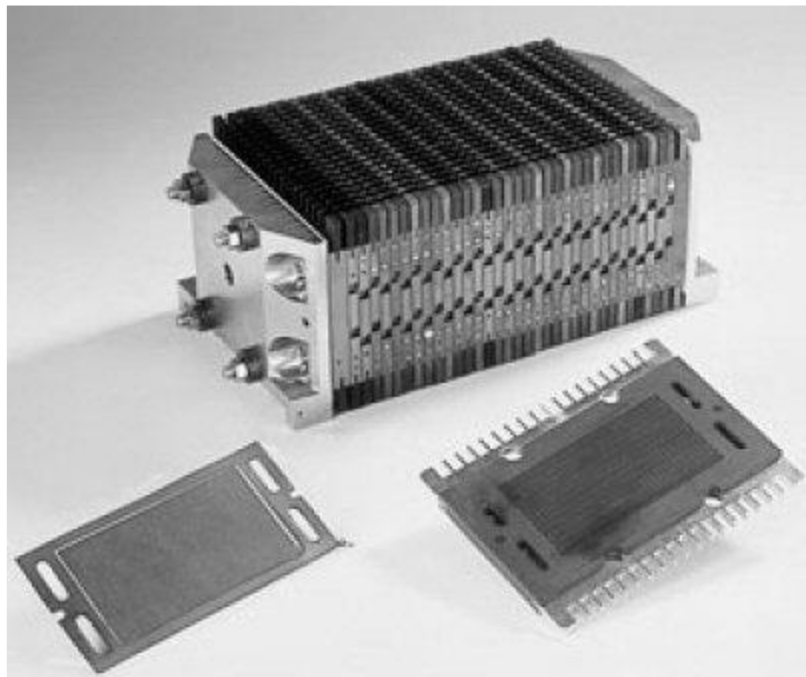


Fig. II-5 : Stack d'une pile de type PEM [61]

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de cellules qui forment un stack. Ces cellules élémentaires sont constituées de l'ensemble électrode-membrane-électrode (EME). La Fig. II-6 représente la structure d'une cellule et d'un empilement.

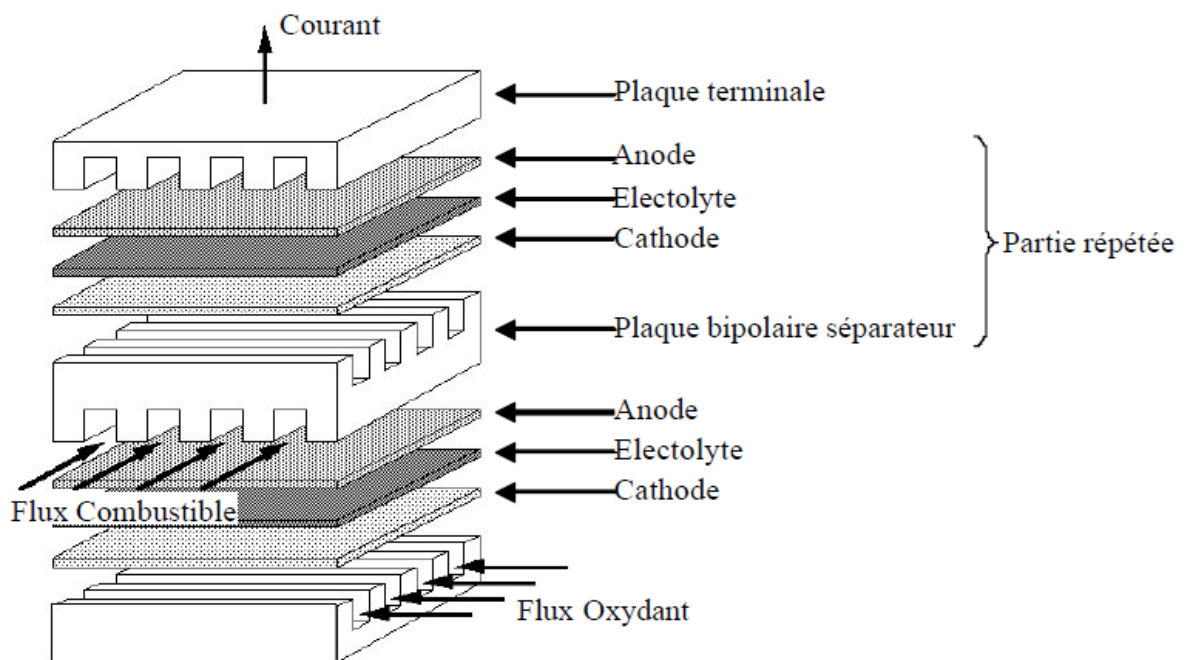


Fig. II-6 : Structure d'un empilement de cellule PEMFC [63]

Cette figure met en évidence trois éléments constitutifs d'une cellule : la membrane, les électrodes (Anode, Cathode) et les plaques. Ces éléments vont être présentés plus en détail dans les trois parties suivantes.

II.7.3.1. Membranes polymères ioniques.

Les membranes conductrices protoniques constituent le cœur des piles à combustible de type PEM. Leur importance est évidente, puisque ce sont leurs propriétés de conduction qui vont conditionner la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, et donc ses performances. Les chutes ohmiques limitent le fonctionnement à hautes densités de courant et sont principalement associées aux membranes (la résistance de la membrane étant liée au rapport épaisseur sur conductivité protonique). De plus, ces dernières doivent présenter de bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement, ne pas être perméables aux gaz et maintenir une teneur en eau élevée à haute température car cela conditionne les propriétés de conduction [48].

Les membranes possèdent dans leurs structures polymérisées des groupements acides échangeurs de protons (d'où leur nom de Proton Exchange Membrane : PEM), généralement de terminaison $-SO_3H$ ou $COOH$, permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode.

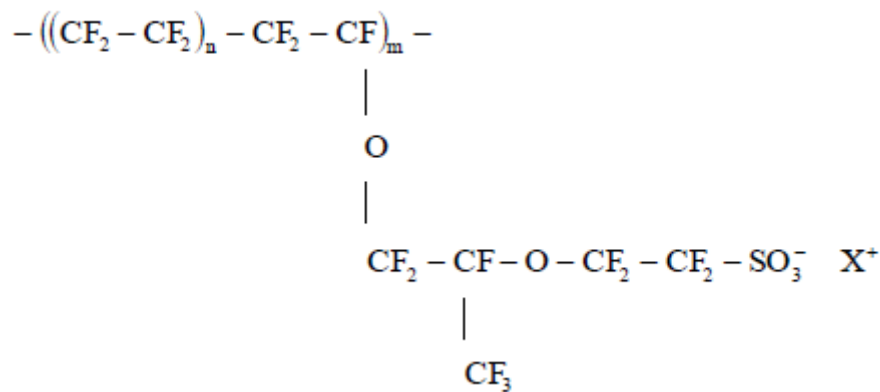


Fig. II-7 : Structure chimique d'une membrane de type Nafion®117

L'épaisseur de la membrane polymère échangeuse d'ions, généralement comprise entre 50 et 150 μm , résulte d'un compromis entre ces divers paramètres : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication.

Les premières membranes à base de copolymère de di- vinyl-benzène permettant la réalisation de pile, ont été définitivement remplacées par des membranes ioniques à structure perfluorée

(type Teflon : membranes commercialisées par différentes sociétés telles que Dow Chemical, Asahi Chemical ou Asahi Glass, Dupont de Nemours et plus récemment, Gore).

Cette membrane est ensuite associée à deux électrodes une sur chaque face pour permettre l'alimentation en gaz et favoriser la réaction chimique [48].

II.7.3.2. Electrodes

Les électrodes ont une triple fonction [61] [64]

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.
- Permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit grâce à la présence de polymère ionique.
- Evacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques.

Le catalyseur utilisé dans ce type de pile est du platine pur ou allié à un élément de transition (Cr, Mn, Ni, Co, Fe). En effet, seul ce métal noble possède l'activité électrocatalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène et peut, de plus, résister durablement à la corrosion (dissolution) dans cet environnement chimique très acide.

La teneur en platine varie entre 0,01 et 1 mg/cm² d'électrode.

Ces électrodes sont réalisées par dépôt, sur un tissu de carbone conducteur ou sur un feutre, de très petites particules de platine (2 à 3 nanomètres supportées sur des poudres de carbone), de particules de PTFE (PolyTetraFluoroÉthylène) et d'électrolyte polymère liquide. Elles peuvent être réalisées en plusieurs couches laminées.

Ces électrodes sont assemblées puis collées de part et d'autre de la membrane par pressage à chaud. L'ensemble électrode membrane électrode (EME) a une épaisseur inférieure au millimètre. Cet ensemble EME est intégré entre deux plaques bipolaires.

II.7.3.3. Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont en contact avec la surface des électrodes et permettent sur toute la surface de l'électrode [48] :

- La collecte des électrons (du courant).
- La distribution et la séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- L'évacuation des produits formés (l'eau à l'anode).

Les matériaux des plaques bipolaires doivent donc posséder un niveau de conductivité électrique suffisant (supérieur à 10 siemens/cm), une imperméabilité au gaz supérieure à celle

de la membrane échangeuse de protons et une bonne inertie chimique vis-à-vis des fluides présents dans le cœur de pile (eau, acide, oxygène...).

Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, sont disponibles commercialement mais à des prix très élevés, essentiellement dus à la phase d'usinage, ne permettent pas d'envisager une utilisation industrielle. Pour réduire ce coût, deux autres types de plaques bipolaires ont été mis au point. Ce sont :

Les plaques bipolaires à base de composites organiques. Ces plaques reposent sur l'utilisation de charges (carbone, graphite...) dispersées dans un matériau thermoplastique ou thermodurcissable. Ces charges vont donner aux plaques bipolaires la conductivité électrique nécessaire à la collecte du courant et le liant polymère leur bonne tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments. L'intérêt majeur réside d'une part dans le faible coût des matières de base et d'autre part dans le fait que les canaux de distribution peuvent être obtenus directement par moulage du polymère chargé sur une empreinte sans phase ultérieure d'usinage.

Les plaques bipolaires à base de métaux et alliages, et particulièrement les aciers inoxydables. Celles-ci présentent un ensemble de propriétés (tenue mécanique, étanchéité, conductivité électrique, aptitude à la mise en forme et l'assemblage par des procédés de production de masse) qui en font des candidates de choix pour la conception et la réalisation de plaques bipolaires compactes, légères et bon marché. Leur densité supérieure à celle du graphite impose de les utiliser sous forme de feuilles minces, facilement mises en forme par emboutissage. Dans ces conditions, l'évacuation des calories et le contrôle de la température du module en fonctionnement peuvent être assurés avec précision par circulation d'un fluide de refroidissement interne.

II.8. Dimensionnement d'un stack [69]

Pour concevoir la pile à combustible correspondant au cahier des charges d'un projet donné, le concepteur dispose de deux degrés de liberté :

- Le nombre N de cellules mises en série qui fixe la tension du stack.
- La surface S d'une cellule qui fixe le courant du stack.

La Fig. II-8 illustre cette notion de modularité dans la conception d'un stack.

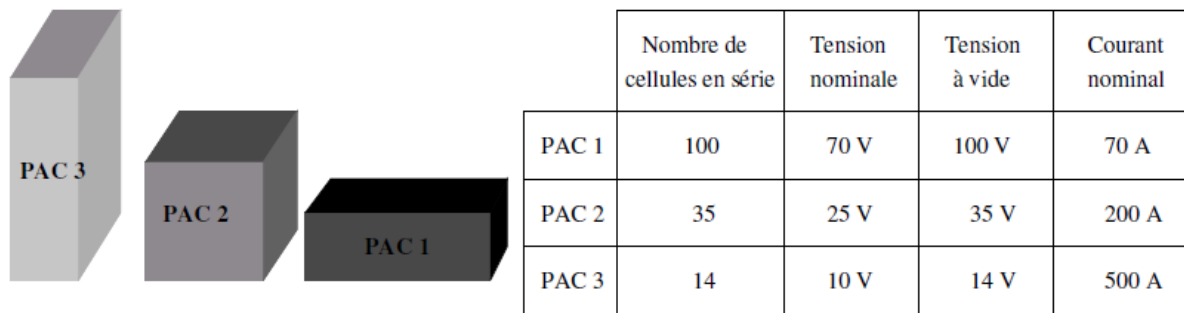


Fig. II-8 : Modularité d'un stack : 3 exemples de conception d'une PAC de 5 kW

Les limites technologiques actuelles semblent être :

- $N \leq 100$ dans le cas de plaques bipolaires en graphite. Le nombre est a priori beaucoup plus important dans le cas de plaques bipolaires métalliques.
- Densité de courant $\leq 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- $S \leq 800 \text{ cm}^2$.

Les caractéristiques nominales typiques d'une cellule sont :

- Tension typique d'utilisation nominale d'une cellule : 0,7V.
- Tension (pratique) à vide d'une cellule : 1V.

II.9. Description générale des phénomènes physicochimiques

Au sein d'une pile PEM le principe de fonctionnement et les principaux éléments technologiques d'une pile à combustible ont été décrits dans la partie précédente. Malheureusement la réaction chimique idéale précédemment présentée va s'accompagner des pertes supplémentaires que nous nous proposons de décrire dans les paragraphes suivants.

La Fig. II-9 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible.

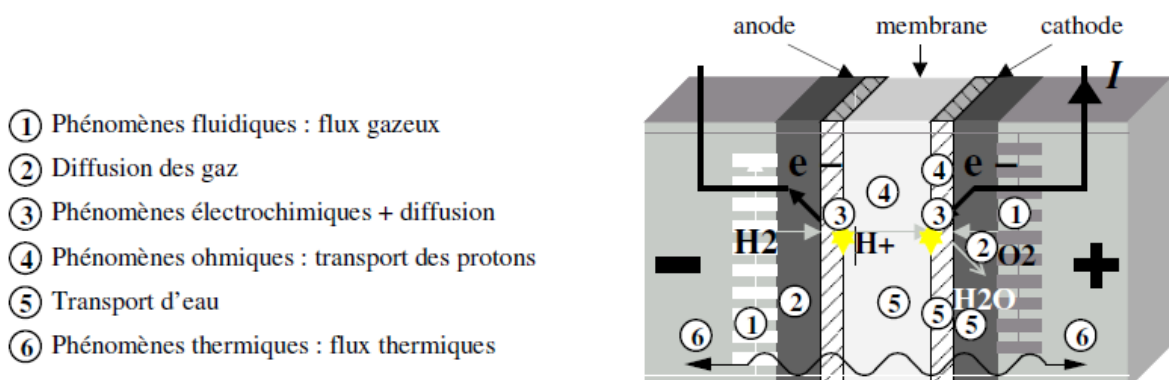


Fig. II-9 : Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM

Nous décrivons dans les paragraphes suivants les phénomènes dans le sens de progression des gaz.

II.9.1. Phénomènes fluidiques

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement graves dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée.

II.9.2. Diffusion des gaz

Les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée « couche » ou « zone de diffusion ». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux comme le représente la Fig. II-10. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement coté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

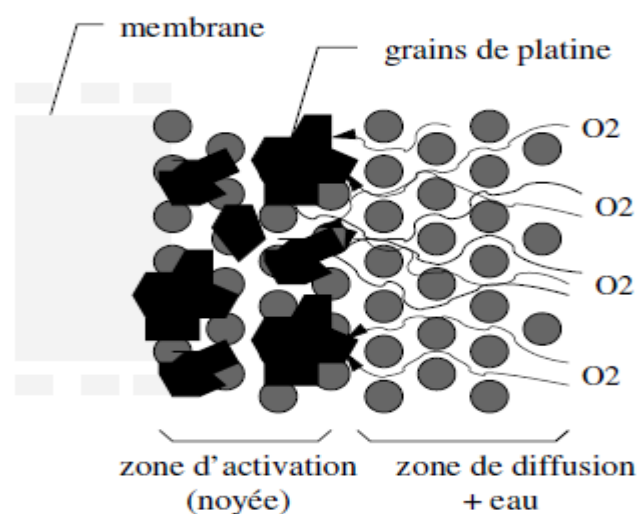


Fig. II-10 : Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode

II.9.3. Phénomènes électrochimiques

Les gaz ayant diffusé à travers la couche de diffusion atteignent alors la « couche » ou « zone active », ou encore « zone de catalyse », où s'applique le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction. C'est ici que se produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Des pertes dues à la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire à ce mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Ce lieu est appelé le lieu du « triple contact ». Cette condition est satisfaite si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre lui-même le catalyseur. La Fig. II-11 représente une description simplifiée du mécanisme.

Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », présente peu de caractère hydrophobe, et est généralement considérée comme noyée [65], ce qui offre une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion.

II.9.4. Phénomènes ohmiques : circulation des protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par migration dans l'eau contenue dans l'électrolyte sous l'action du champ électrique anode-cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte.

Dans notre cas nous ne considérons que les électrolytes constitués d'une membrane en Nafion. La conductivité du Nafion dépend essentiellement de deux paramètres : la température et son taux d'hydratation (usuellement noté λ_m). Le Nafion a une base de Téflon, qui est un polymère fait de longues connexions carbone-fluor comme visible sur la Fig. II-12. Le Téflon est alors associé à des chaînes se terminant par des ions sulfonates SO_3^- qui

rendent un caractère hydrophile à la structure. Les molécules

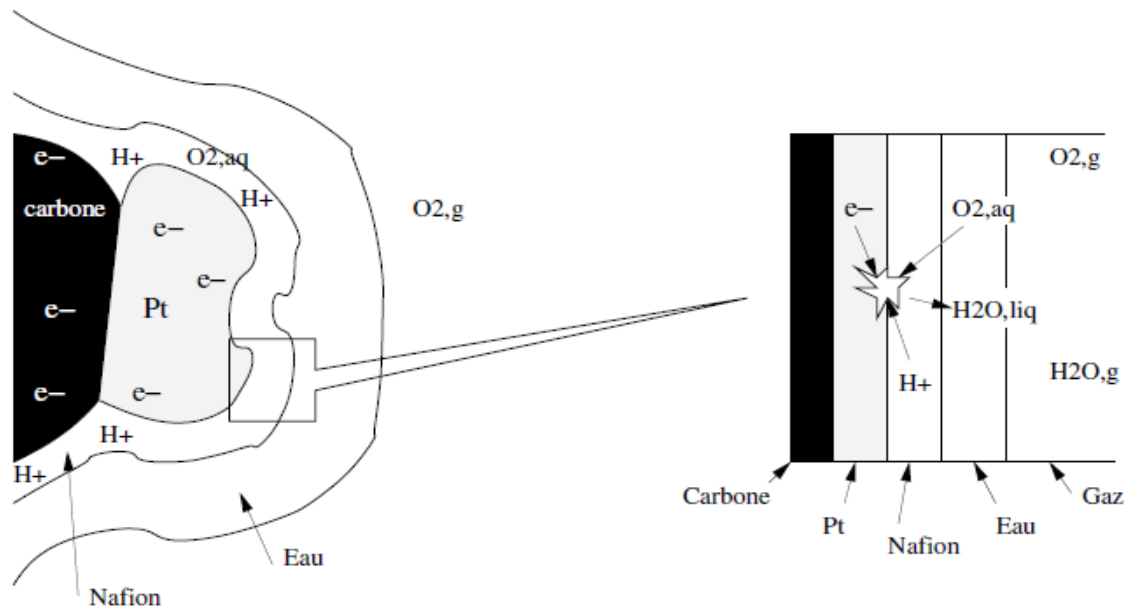


Fig. II-11 : Mécanisme réactionnel autour du triple contact coté cathode

d'eau peuvent se rassembler autour des terminaisons sulfonates, et créer ainsi des sites où les protons peuvent « sauter » d'une chaîne à une autre. Le taux d'hydratation de la membrane est représentatif du nombre de molécules d'eau présentes sur chaque site constitué par une terminaison sulfonate. Les références [66] et [67] fournissent plus de détails sur la structure du Nafion.

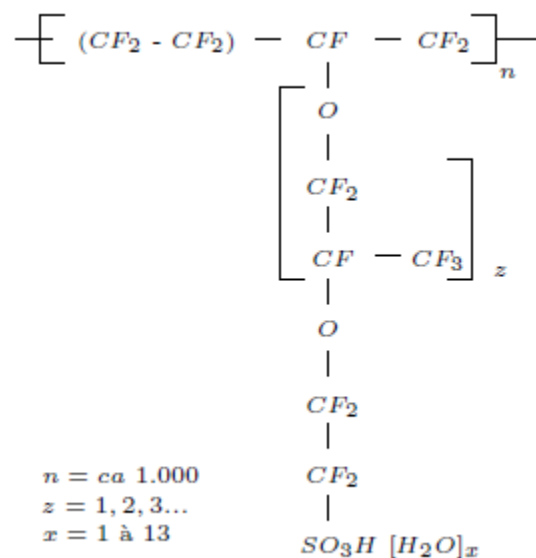


Fig. II-12 : Eléments de la chaîne du polymère Nafion

II.9.5. Transport d'eau

L'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (côté cathode) et migre de part et d'autre de la zone de catalyse : à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane. La Fig. II-13 présente un schéma des principaux phénomènes de transport d'eau.

Deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane en Nafion, impactant sur l'hydratation :

- L'electro-osmose, phénomène qui se définit par un entrainement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates, dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et a, en particulier, tendance à dessécher la membrane côté anode.
- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode. La dominance de l'un ou de l'autre phénomène dépend du niveau de courant. L. Gerbeaux [65] a remarqué qu'à partir d'un certain niveau de courant, l'électro-osmose était mal compensée par la diffusion de l'eau. La référence [67] présente un modèle unidimensionnel du transport de matière dans la membrane.

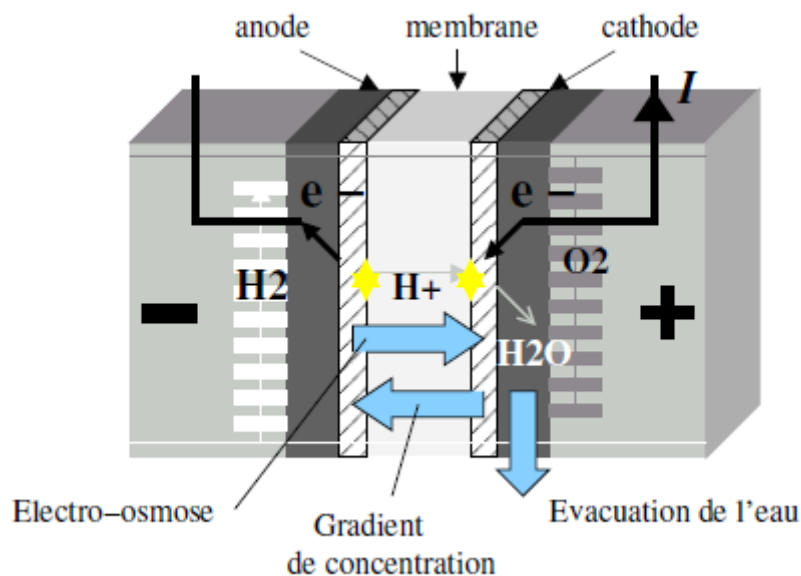


Fig. II-13 : Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM

II.9.6. Phénomènes thermiques

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre H₂ et O₂), les différents phénomènes décrits dans les paragraphes précédents participent à l'échauffement interne de la

pile à combustible. La Fig. 2-14 présente les différentes pertes qui produisent de la chaleur au sein d'une cellule électrochimique.

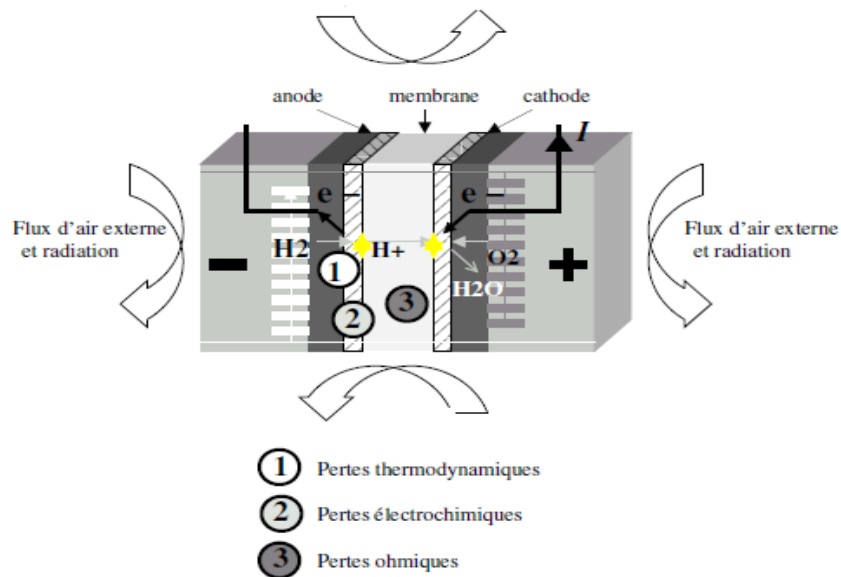


Fig. II-14 : *Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM (refroidissement naturel ou par air pulsé)*

Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- Par voie naturelle, la chaleur est évacuée par radiation et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance.
- Circuit de refroidissement interne et dédié par air, eau ou fluide caloporteur.

II.10. Conclusion

Depuis leur invention, les piles à combustible n'ont pas encore atteint une maturité suffisante quant à leur développement, leur application et leur commercialisation comparées à leurs principaux concurrents que sont les moteurs thermiques pour le transport, les chaudières ou les turbines à gaz pour le stationnaire ou encore les batteries pour les applications portables.

Après un bref aperçu des technologies existantes, on a retenu La technologie PEMFC pour trois raisons importantes. On a présenté son principe de fonctionnement, ces inconvénients et ces avantages. On a ensuite donné la constitution d'une cellule et que l'empilement de cellules en série forme un stack. La conception d'une pile à combustible est, selon un cahier des charges, liée à deux degrés de liberté ; le nombre de cellules et la surface d'une cellule.

Chapitre II – Concepts sur les piles à combustibles

La réaction chimique de fonctionnement de la pile à combustible n'est malheureusement pas idéale, elle est accompagnée de phénomènes physicochimiques engendrant des pertes et rend en plus l'établissement d'un modèle de connaissance de la pile à combustible plus complexe.

Chapitre III

Modélisation statique de la pile à combustible PEM

III.1. Introduction

La construction d'un modèle dépend de l'utilisation à laquelle il est destiné : un modèle peut servir à concevoir, comprendre, prévoir ou commander. Il peut s'appuyer sur des "lois physiques (modèle de connaissance) ou sur des données collectées expérimentalement (modèle de représentation). Si le but est de comprendre et de prévoir le comportement d'un système, on aura recours à un modèle de connaissance, celui-ci présentant un domaine de validité plus étendu que celui d'un modèle de représentation. Etablir un modèle de connaissance, c'est décrire un processus de manière scientifique et quantitative. Les mathématiques permettent cette transcription quantitative des problèmes physiques et offrent de nombreux outils pour résoudre les problèmes, partiellement ou complètement. On ramène ensuite la solution dans son contexte d'origine. Cette description du processus permet d'en étudier l'évolution, d'en simuler les variantes, en modifiant certains paramètres [86].

Ce chapitre vise à évaluer les différents modèles d'analyse qui sont utilisés pour la modélisation de pile à combustibles de type PEM. Les trois modèles statiques ; modèle Amphlett, modèle Larminie-Dicks et le modèle Chamberlin-Kim.

III.2. Approche électrique pour la modélisation

Le premier objectif de ce mémoire est d'étudier les caractéristiques des piles à combustible de type PEM et les phénomènes liés à son fonctionnement. Afin d'accomplir cette tâche, l'utilisation de modèles est primordiale. Parmi toutes les approches possibles, nous avons retenu une approche par circuits électriques dont les avantages sont les suivants :

- directement implantable dans un simulateur de circuits électriques,

- simple et rapidement exécutable,
- suffisamment précis pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques,
- prise en compte possible des dynamiques des phénomènes.

Dans cette approche par circuits électriques, nous abordons la modélisation des phénomènes au sein de la pile à combustible PEM par leur impact sur la tension à ses bornes.

Cet impact peut être explicite électriquement parlant, comme dans le cas des phénomènes d'activation ou ioniques, ou implicite, comme dans le cas des phénomènes de diffusion.

En effet, les phénomènes de diffusion sont perçus via les phénomènes d'activation au regard de leur couplage fort : les gaz diffusent jusqu'aux sites réactifs ; c'est seulement là que se produit la réaction chimique qui dépend ainsi de la qualité de la diffusion des gaz.

Nous avons opté pour un découplage des phénomènes physico-chimiques afin de rendre explicite la contribution de chacun dans le domaine électrique. Nous montrerons cependant comment nous pouvons, dans un second temps, reconstituer ces couplages dans une certaine mesure [69]. Le cheminement suivi pour construire les modèles est illustré sur la Fig. III-1.

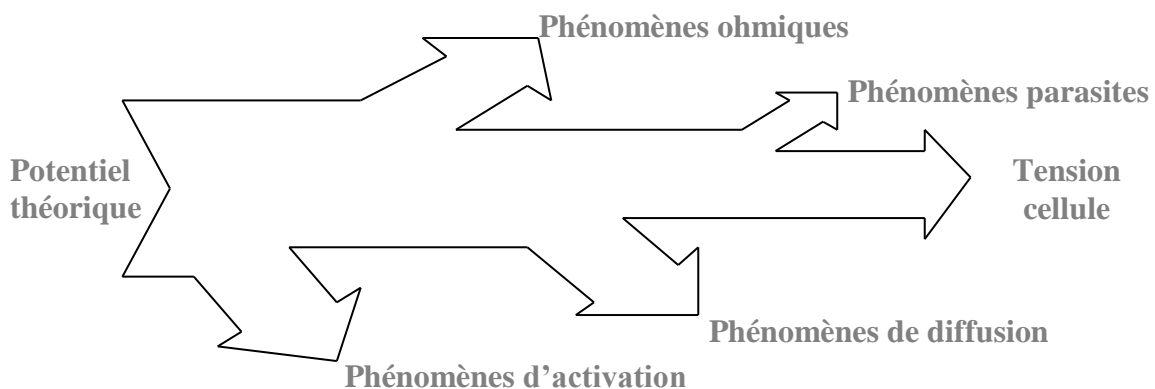


Fig. III-1 : Démarche découplante suivie pour la modélisation par circuits électriques de la pile PEM

Le cœur des modèles de la pile à combustible est la réaction électrochimique théorique qui convertit une partie de l'énergie chimique en énergie électrique. Cette conversion s'accompagne malheureusement de processus irréversibles synonymes de pertes : phénomènes d'activation, de diffusion, de conduction électrique et ionique... Nous allons modéliser pas à pas leur impact électrique.

III.3. Le cœur du modèle : la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique [69]

Ce paragraphe fait recours à quelques éléments de thermodynamique qui régissent le fonctionnement d'une pile à combustible afin de calculer le potentiel théorique en fonction des pressions des gaz et de la température de la cellule électrochimique.

III.3.1. Potentiels théoriques

Avec l'équation (III.1), on voit que le potentiel théorique était directement proportionnel à la variation d'enthalpie libre de la réaction électrochimique. Cette variation d'enthalpie libre notée ΔG représente en effet l'énergie chimique susceptible d'être convertie en énergie électrique :

$$E_{th} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (III.1)$$

Où :

E_{th} est la force électromotrice d'un élément de pile à l'équilibre [V],

F est la constante de Faraday [$C \cdot mol^{-1}$],

n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire (ici $n = 2$),

ΔG est la variation d'enthalpie libre encore appelée variation d'énergie libre de Gibbs [$J \cdot mol^{-1}$].

Avec l'équation (III.2) issue de la seconde loi de la thermodynamique, on voit que l'enthalpie libre dépendait de la variation d'enthalpie (représentative de l'énergie potentielle) et de la variation d'entropie (représentative de l'état d'agitation du système).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (III.2)$$

Toutes ces grandeurs dépendent de la température et de la pression. Il est possible d'isoler la dépendance par rapport à la pression et de définir ainsi des grandeurs de référence à l'état standard qui impose une pression de 1 bar. Cette équation est connue sous le nom de loi de Nernst :

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left(P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2} \right) \quad (III.3)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$],

ΔG^0 : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction à la température T, i.e. définie par rapport à la pression de référence de 1 bar,

$RT \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2})$: Influence de l'activité des gaz.

On peut donc déduire des équations (III.1) et (III.3) l'expression du potentiel théorique :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}) \quad (III.4)$$

Les pressions des gaz étant connues, il reste à déterminer le potentiel standard E^0 .

Dans le cas du modèle électrodes dissociées, les potentiels théoriques de chaque électrode sont considérés et peuvent s'écrire comme (III.5) :

$$E_{th_{anode}} = \frac{\Delta G_{anode}}{nF} \quad E_{th_{cathode}} = -\frac{\Delta G_{cathode}}{nF} \quad (III.5)$$

La différence de signe entre les équations dépend de la nature de la réaction. Un signe positif est adopté s'il s'agit d'une oxydation, un signe négatif est adopté s'il s'agit d'une réduction. Rappelons qu'il ne s'agit que de la décomposition de la réaction globale en deux demi-réactions. Nous devons retrouver le potentiel théorique global qui s'exprime :

$$E_{th} = E_{th_{cathode}} - E_{th_{anode}} \quad (III.6)$$

Les variations d'enthalpies libres dépendent de la pression du gaz à l'électrode considérée et peuvent également s'écrire comme la somme d'une enthalpie libre standard et du terme de Nernst :

$$\Delta G_{cathode} = \Delta G_{cathode}^0 - \frac{RT}{2} \ln(P_{O_2}) \quad (III.8.a)$$

$$\Delta G_{anode} = \Delta G_{anode}^0 - RT \ln(P_{H_2}) \quad (III.8.b)$$

On en déduit donc les expressions des potentiels théoriques en fonction des potentiels standards :

$$E_{anode} = E_{anode}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2}) \quad (III.9.a)$$

$$E_{anode} = E_{anode}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(P_{O_2})^{1/2} \quad (III.9.b)$$

III.3.2. Calcul des potentiels théoriques standards

Afin de calculer les potentiels théoriques standards, il est nécessaire de calculer les variations d'énergie libre standard, soient les variations d'entropie et d'enthalpie standards.

En effet, d'après les équations (III.1) et (III.2) :

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.10.a})$$

$$E_{anode}^0 = \frac{\Delta G_{anode}^0}{nF} \quad \Delta G_{anode}^0 = \Delta H_{anode}^0 - T\Delta S_{anode}^0 \quad (\text{III.10.b})$$

$$E_{cathode}^0 = \frac{-\Delta G_{cathode}^0}{nF} \quad \Delta G_{cathode}^0 = \Delta H_{cathode}^0 - T\Delta S_{cathode}^0 \quad (\text{III.10.c})$$

Toutes ces variations d'entropie ou d'enthalpie standards sont calculées de la manière suivante (exemple donné ici de l'enthalpie) :

$$\Delta H_{reaction}^0 = \Delta H_{produits}^0 - \Delta H_{reactifs}^0 \quad (\text{III.11})$$

On obtient alors (exemple de l'enthalpie) :

$$\Delta H_{global}^0 = \Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{H_2}^0 - \frac{1}{2}\Delta H_{O_2}^0 \quad (\text{III.12})$$

$$\Delta H_{anode}^0 = 0 - \Delta H_{H_2}^0 \quad (\text{III.13})$$

$$\Delta H_{cathode}^0 = \Delta H_{H_2O}^0 - \frac{1}{2}\Delta H_{O_2}^0 \quad (\text{III.14})$$

Les expressions des variations d'enthalpie et d'entropie standards de chaque constituant en fonction de leur coefficient de chaleur molaire s'écrivent :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p d\theta \quad (\text{III.15.a})$$

$$\Delta S^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{\theta} d\theta \quad (\text{III.15.b})$$

Le coefficient de chaleur molaire C_p d'un gaz parfait s'exprime de la façon suivante [71]:

$$C_p(\theta) = \alpha + \beta\theta + \gamma\theta^2 \quad (\text{III.16})$$

Où θ est la température [K].

Les coefficients de chaleur molaire des gaz parfaits sont généralement des données expérimentales et diffèrent souvent légèrement d'une référence à l'autre [71] [72] [73]. La référence [73] donne notamment le taux d'erreur sur les expressions des coefficients qu'elle propose.

Nous proposons dans le Tab. III.1, les capacités thermiques molaires des corps purs intervenant dans la réaction électrochimique d'une pile à combustible.

Gaz parfait	α [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]	β [$J.mol^{-1}.K^{-2}$]	γ [$J.mol^{-1}.K^{-3}$]
H_2	29,038	$-0,8356.10^{-3}$	$2,0097.10^{-6}$
O_2	25,699	$12,966.10^{-3}$	$-3,8581.10^{-6}$
H_2O	30,33	$9,6056.10^{-3}$	$1,1829.10^{-6}$

Tab. III-1 : Capacités thermiques molaires des corps purs O_2 , H_2 , H_2O [72]

En effectuant les intégrales des équations (III.15) et avec (III.16), on trouve pour l'enthalpie standard :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \alpha(T - 298) + \beta \frac{T^2 - 298^2}{2} + \gamma \frac{T^3 - 298^3}{3} \quad (III.17)$$

Pour l'entropie standard :

$$\Delta S^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \alpha \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \beta(T - 298) + \gamma \frac{T^2 - 298^2}{2} \quad (III.18)$$

Le Tab. III-2 présente les valeurs des entropies et enthalpies standards à une température de 298K, des gaz parfaits H_2 , O_2 , et de l'eau H_2O à l'état liquide.

Gaz parfait	ΔH^0 [$J.mol^{-1}$]	ΔS^0 [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
H_2	0	130,684
O_2	0	205,138
H_2O	$-285,83.10^3$	69,91

Tab. III-2 : Entropies et enthalpies standards à 298K de H_2 , O_2 , H_2O

III.3.3. Modélisation des potentiels théoriques

Dans les modélisations par circuits électriques, le potentiel théorique global de la cellule est modélisé par une source de tension qui dépend de la température et de la pression des gaz Fig. III-2.

De manière analogue, chaque potentiel d'électrode peut également être modélisé par une source de tension qui dépend de la température et de la pression. Les deux sources de tension sont naturellement en série [69].

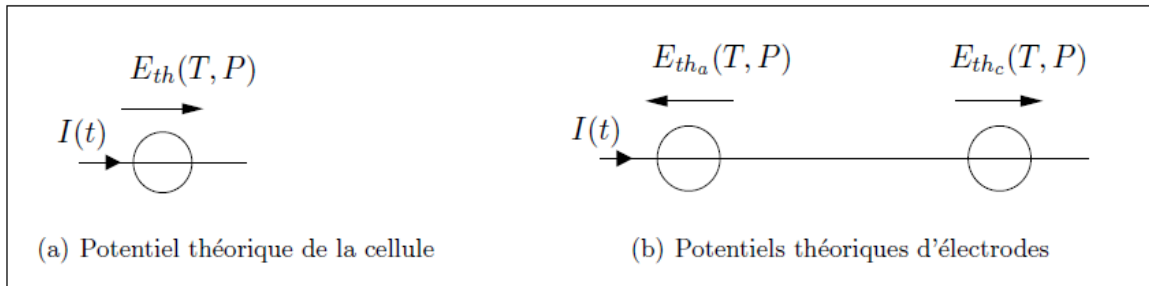


Fig. III.2 : Modélisation des potentiels théoriques [69]

III.4. Modèles statiques

Nous présenterons, dans ce chapitre, les modèles statiques à électrodes non dissociées puis dissociées.

III.4.1. Modèle à électrodes non dissociées

La tension d'une cellule PEM peut être donnée en statique par l'expression :

$$V_{cellule} = E_{th} - \eta_{act} - R_{mem}I - \eta_{conc} \quad (III.19)$$

Avec :

- E_{th} : Potentiel théorique fonction de la température et de la pression,
- η_{act} : Pertes par activation,
- η_{conc} : Pertes par diffusion,
- $R_{mem}I$: Pertes ohmiques principalement dues à la membrane.

La Fig. III-3 présente un modèle circuit d'une cellule PEM en statique.

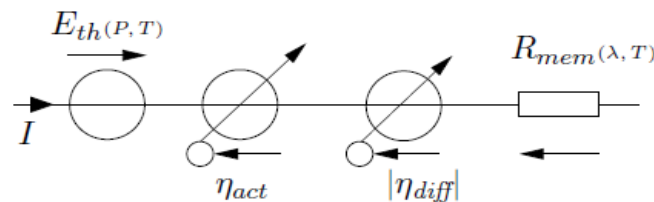


Fig. III-3 : Modèle statique circuit à électrodes non dissociées d'une cellule PEM

III.4.2. Modèle à électrodes dissociées

En dissociant les électrodes, la tension cellule peut s'exprimer par :

$$V_{cellule} = E_{th_c} - E_{th_a} - \eta_{act_c} - \eta_{act_a} - R_{mem}I - \eta_{conc} \quad (III.20)$$

Avec :

- E_{th_c} et E_{th_a} : potentiels théoriques respectivement à la cathode et à l'anode, fonction de la température et de la pression,

- η_{act_c} et η_{act_a} : pertes par activation,
- η_{conc} : Pertes par diffusion,
- $R_{mem}I$: Pertes ohmiques principalement dues à la membrane.

Les pertes par diffusion et les pertes ohmiques dépendent des mêmes expressions que dans le modèle à électrodes non dissociées.

La Fig. III-4 présente un modèle circuit à électrodes dissociées d'une cellule PEM en statique.

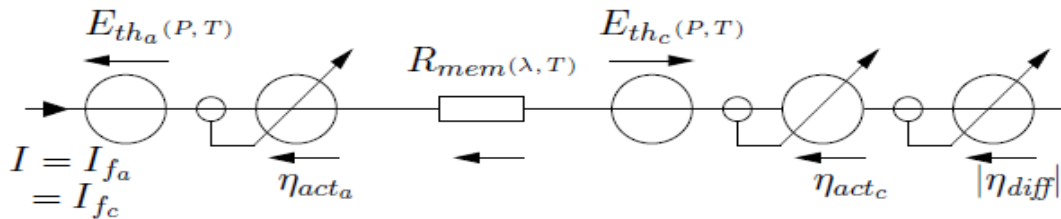


Fig. III-5 : *Modèle statique circuit à électrodes dissociées d'une cellule PEM*

Dans la suite de ce chapitre, le modèle statique circuit à électrodes dissocié qui sera pris en compte. A savoir, le modèle Amphlett, modèle de Larminie-Dicks et le modèle Chamberlin-Kim.

III.5. Modèle d'Amphlett et al.

Il n'existe pas a priori de bons ou de mauvais modèles qui soit adaptés ou non à la fonction que nous voulons lui faire remplir. Le modèle doit permettre de tester différentes conjurations ou choix des paramètres [87]. Le modèle de stack de PAC retenu est celui présenté par (J.C.Amphlett et al.), ce modèle électrochimique semi-empirique simple et complet, peut être utilisé pour décrire le comportement dynamique d'un stack de PAC. Il permet de prendre en compte différents paramètres dont leurs définitions sont essentielles pour un bon résultat, la régulation des performances du stack en fonction de l'intensité de courant, et par conséquent décrire un comportement proche de la réalité. Le modèle présenté par Amphlett et al. [Amph95], qui est largement cité dans la littérature, est basé sur les équations de Nernst et de Tafel. Les paramètres physiques du système pris en compte sont :

- les pressions effectives de l'oxygène et de l'hydrogène,
- la température au bord,
- la concentration de l'oxygène,
- la concentration de l'hydrogène.

En utilisant les valeurs thermodynamiques du changement d'entropie à l'état standard, la tension est donnée en [81] ; avec la température T exprimée en Kelvin, et, les pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} . La tension réelle aux bornes d'une cellule est inférieure à la tension en boucle ouverte à cause des différents types de pertes. Le potentiel thermodynamique est défini par une équation de Nernst sous forme développée comme suit :

$$E_{th} = 1.229 - 0.85 * 10^{-3}(T - 298.15) + 4.3085 \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (III.21)$$

On reprend l'équation (III.19), on va définir toutes les pertes de chute de tension pour ce modèle d'Amphlett à savoir les pertes d'activation, les pertes ohmique et les pertes de diffusion.

III.5.1. Pertes d'activation

Dans la littérature, la modélisation des phénomènes d'activation par circuits électriques se fait généralement en utilisant une loi de Tafel. Cette loi est modélisée soit par une résistance non linéaire [72], soit par une diode [74].

Les phénomènes d'activation engendrent des pertes, qui sont classiquement représentées par la loi de Butler-Volmer ou de Tafel, et le phénomène de double couche est un phénomène dynamique décrit par le condensateur de double couche.

Les phénomènes d'activation se déroulent dans les zones actives. Ces phénomènes d'activation sont décrits à partir des lois cinétiques.

L'expression simple proposée par J.C. Amphlett et al pour toute la surtension d'activation est exprimée dans l'équation (III.22).

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(I) \quad (III.22)$$

I est le courant de fonctionnement de la pile en Ampère (A), ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 et ξ_4 des coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de PàC dont un modèle bien développé dans [79], qui identifie les paramètres exactes utilisée pour notre système, qui sont donnés ci-dessous:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= -0.948 \\ \xi_2 &= K_{cell} + 0.197 * 10^{-3} \ln(A_{fc}) + 4.3 * 10^{-5} \ln(C_{H_2}) \\ \xi_3 &= 6.3 * 10^{-5} \\ \xi_4 &= 0.72 * 10^{-4} \end{aligned} \quad (III.23)$$

$C_{O_2}^*$: Représente les concentrations de l'oxygène (mol/cm^3) dissout dans un film d'eau à l'interface de la membrane gaz/liquide sur la surface catalytique de la cathode, elle est exprimée en fonction de sa pression par la loi de Henry [80] :

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{5.08 \cdot 10^6 e^{-(498/T)}} \quad (III.24)$$

A des basses densités de courant, la forme de la courbe est principalement déterminée par la polarisation d'activation de la cathode. La cathode est généralement l'électrode qui limite la performance d'exécution de la PEMFC, car la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène est basse, elle est approximativement de l'ordre 5 à 6 fois inférieure à celle de la réaction au niveau de l'anode [83].

$$P_{O_2}^* = P_{cath} \times [1 - \chi_{H_2O}^{sat}] \quad (III.25)$$

P_{cath} : La pression de l'oxygène à la cathode,

$\chi_{H_2O}^{sat}$: La fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidifié et supposée $\approx 50\%$, on obtient alors :

$$P_{O_2}^* = \frac{1}{2} P_{cath} \quad (III.26)$$

A l'anode, on utilise de l'hydrogène pur, qui ne contient pas du monoxyde de carbone.

$$P_{H_2}^* = P_{anode} \times [1 - \chi_{H_2O}^{sat}] \quad (III.27)$$

P_{anode} : La pression de l'hydrogène à l'anode, et ($\chi_{H_2O}^{sat} = 0.5$), l'équation (III.27) devient :

$$P_{H_2}^* = \frac{3}{2} P_{cath} \quad (III.28)$$

III.5.2. Phénomènes ohmiques

La pile, aussi bien dans l'électrolyte que dans les électrodes. Ces phénomènes sont généralement modélisés dans les approches par circuits électriques par des résistances constantes et linéaires [74] [72].

III.5.2.1. Conduction électronique

Il s'agit de la conduction dans les électrodes, les plaques bipolaires et les connexions. Au niveau des plaques bipolaires, l'optimisation du contact électrique est le résultat d'un compromis avec les canaux d'accès aux gaz [72]. Les électrodes doivent également être les plus fines possibles. Il est également possible de considérer l'influence du serrage lors de la réalisation du stack...

Néanmoins, peu d'informations quantitatives au sujet de ces pertes sont disponibles dans la littérature. Nous négligerons ces pertes dans notre modèle.

III.5.2.2. Conduction protonique

La conduction protonique constitue l'essentiel des pertes ohmiques. Cependant, les pertes apparaissant au niveau de l'électrolyte sont les plus importantes et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique [LACH05]. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande. On peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation (III.29).

Les références [75] et [77] donnent des renseignements plus détaillés sur ce type de membrane. On considère une dépendance au courant dans l'expression de la conductivité du Nafion, comme dans [76]

Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande. On peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante :

$$V_{ohm} = I \times (R_m + R_c) \quad (III.29)$$

R_c est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons, R_m est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_m = \frac{r_m \times l}{A_{fc}} \quad (III.30)$$

Où :

l : L'épaisseur de la membrane (μm),

r_m : La résistance spécifique de la membrane (ohm.cm) [Chan09a], obtenue par la relation suivante :

$$r_m = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{l}{A_{fc}} \right) + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{T}{A_{fc}} \right)^{2.5} \right]}{\left[\lambda_{H_2O_2/SO_3^-} - 0.634 - 3 \times \frac{T}{A_{fc}} \right] \times \exp \left[4.18 \left(\frac{T-303}{T} \right) \right]} \quad (III.31)$$

Avec :

A_{fc} : La surface active de la pile (cm^2),

T : la température de la pile [K°],

Le terme $\left[181.6 / \lambda_{HO_2/SO_3^-} - 0.634 \right]$: Représente la résistance spécifique de la membrane (ohm.cm) à $I = 0$ et à une température de 30°C ($T = 303^\circ\text{K}$). Le terme exponentiel au dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas à 30°C, λ_{HO_2/SO_3^-} : Est le taux d'hydratation (teneur en eau dans la membrane), admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22 [Tats98] [Wang05b], une valeur de 7 correspond à une membrane assez sèche, 14 à une membrane bien hydratée, et 22 à une membrane noyée.

III.5.3. Pertes de concentration

Lorsque, à une électrode, il y a une perte de potentiel dû à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration : la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse. Ces pertes sont données par la relation suivante :

$$V_{con} = -B \left(1 - \frac{I}{I_{max}} \right) \quad (\text{III.32})$$

Avec :

B : Coefficient empirique qui tient compte de toutes les contributions des phénomènes de transport de matière,

I_{max} : Courant limite de diffusion.

III.5.4. Courbe de polarisation

Dans l'ordre de comprendre le phénomène intérieur de pile à combustible. Différents méthodes sont utilisées pour développer un modèle adéquat pour simuler ses comportements. La première et la simple approche est d'étudier la caractéristiques tension-courant en régime permanent avec la courbe de polarisation montrée en Fig. III-6. Expérimentalement, une charge DC de courant est variée et la tension de la pile est mesurée sous conditions constante, i.e. température, humidité, pression et la stichométrie des gaz.

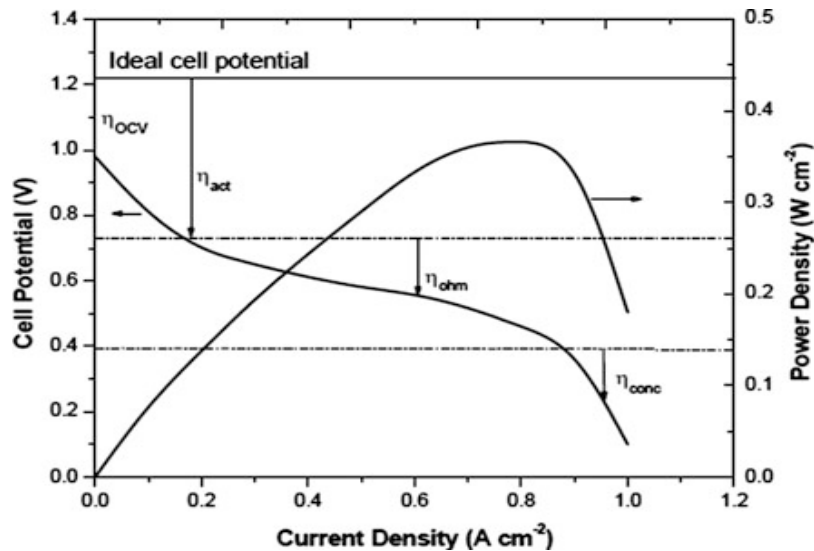


Fig. III-6: Caractéristique (V-I) d'une cellule élémentaire PEMFC [78]

III.5.5. Influence de la température et de la pression sur la caractéristique de la PàC

L'augmentation de la température influe positivement sur la tension de la pile, autrement dit si l'on augmente la température aux environs de 90°C, la tension d'une cellule augmente jusqu'à une valeur de 1 volt par cellule environ (Fig. III-7), ce qui entraîne l'augmentation de la puissance fournie par la pile (Fig. III-8), néanmoins limitée par la charge. La température accélère d'une part, les réactions chimiques à l'intérieure de la pile et d'autre part, diminue les pertes d'activation et les pertes ohmiques, par conséquent les pertes de concentration sont constantes [87]. Il faut signaler que pour les pertes ohmiques qui suivent une forme linéaire, la température agit directement sur la résistance spécifique de la membrane. Par contre, pour les pertes d'activation, en plus de la diminution de ces pertes, la température amortit sa non linéarité pour des valeurs élevées de densité de courant. La température de la pile doit rester limitée (< 100°C) pour qu'on puisse garder l'efficacité de la membrane et le fonctionnement normale des composants du cœur de la pile, donc on ne peut pas dépasser une certaine limite ($T_{\max} = 100^{\circ}\text{C}$) qui est nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte et maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane.

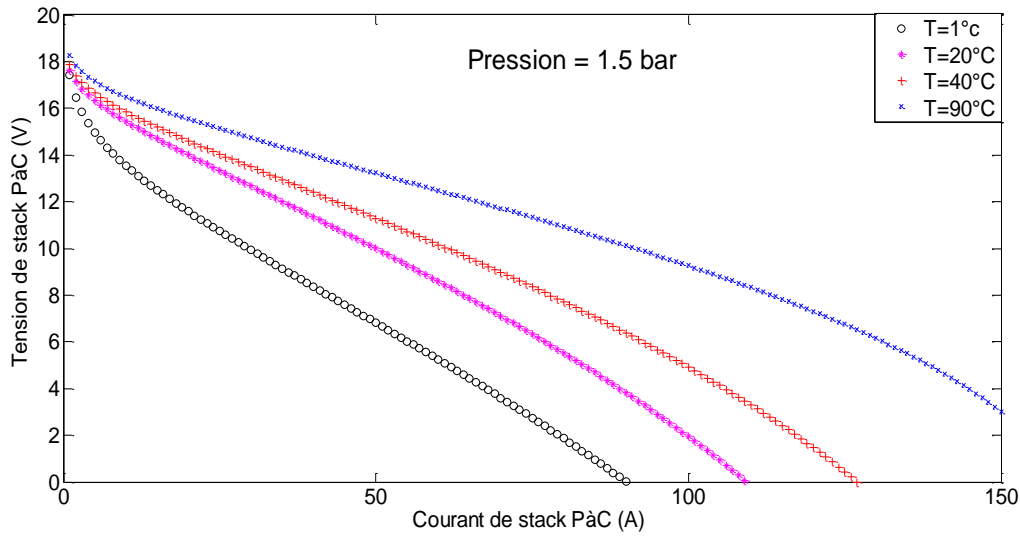


Fig. III-7 : *L'effet de la température sur la tension*

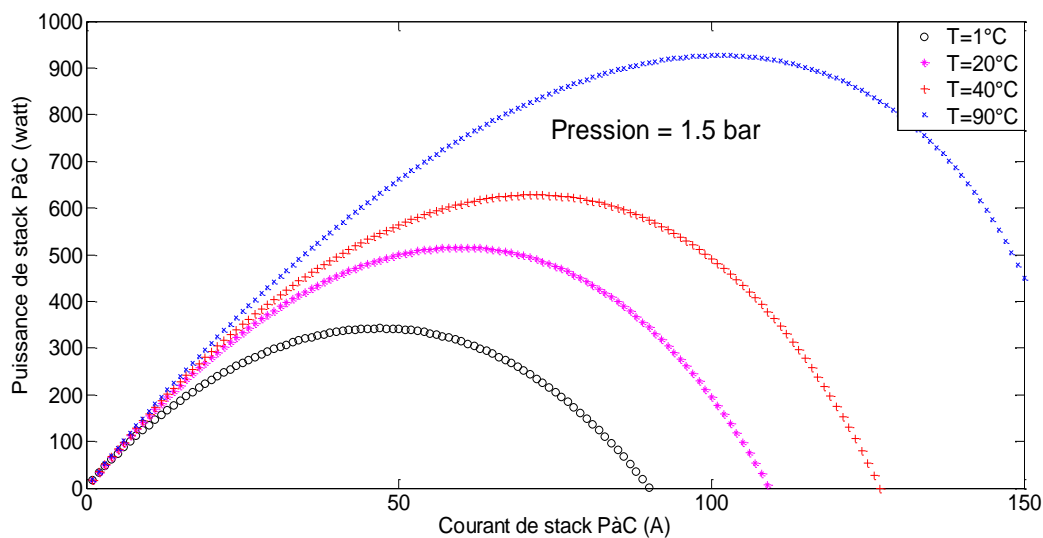


Fig. III-8 : *L'effet de la température sur la puissance*

Pour voir l'effet de la pression sur la PEMFC, on fixe la température à 55°C et on varie les pressions d'oxygène et d'hydrogène. L'augmentation des pressions provoque l'augmentation de la tension (Fig. III-9) et la puissance (Fig. III-10) aux bornes de la pile. Les pertes ohmiques et de concentration restent invariables et linéaires, ce qui veut dire que la variation de la pression ne fait aucun effet sur eux. Par contre, les pertes d'activation augmentent proportionnellement en fonction de cette pression mais d'une manière moins sévère que celle obtenue avec la variation de température.

Le modèle Amphlett donne une grande précision dans la conception des PEMFC quelle que soit la valeur du courant. Il présente la caractéristique en deux zones principales : la première

est la perte d'activation à partir de la tension en circuit ouvert, et la seconde est la perte ohmique. Cette dernière change en fonction de la variation de courant en utilisant l'état d'équilibre électrochimique généralisé du modèle (GSSEM) (Mann et al). Parmi les aspects négatifs de ce modèle, il impose la prise en compte de nombreuses données physiques et géométriques provenant du PAC [87].

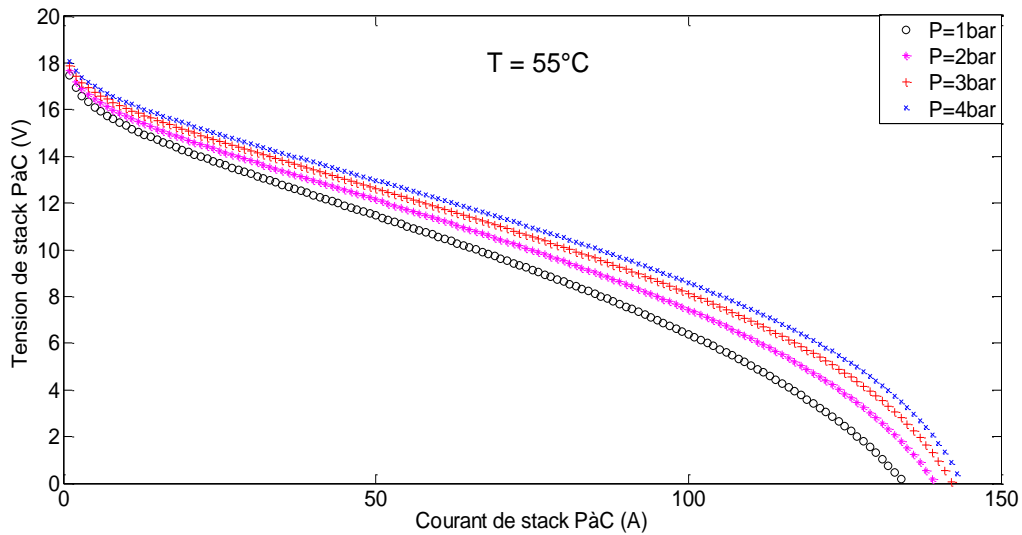


Fig. III-9 : *L'effet de la pression sur la tension*

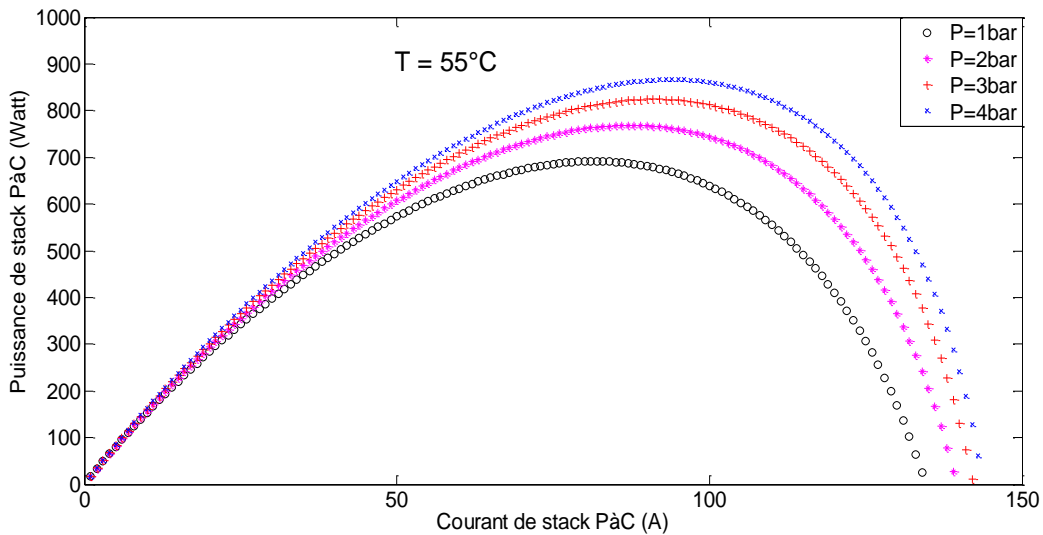


Fig. III-10 : *L'effet de la pression sur la puissance*

III.6. Modèle statique de Larminie-Dicks

Certain auteurs utilisent des équations empiriques pour décrire la caractéristique courant tension de la pile en régime permanent. Ce type de modèle ne permet de représenter que l'allure de la tension en fonction du courant débité en régime stationnaire, mais il tient compte du courant limite pour lequel la tension PAC s'effondre. Les paramètres, dans ce cas, sont déterminés en fonction des résultats expérimentaux. Larminie et Dicks utilisent des équations empiriques pour décrire la caractéristique tension-courant de PAC [85]. Dans ce cas, les paramètres sont déterminés par identification des résultats expérimentaux. L'expression de la tension est la suivante :

$$V = E_0 - A \times \log\left(\frac{I+i_n}{i_0}\right) - R_m(I + i_n) - B \times \log\left(1 - \frac{I+i_n}{i_{lim}}\right) \quad (\text{III.33})$$

Avec :

E_0 : La tension réversible sans perte de la pile à combustible,

I : Le courant délivré par la pile,

i_0 : Le courant de l'échange à laquelle la surtension commence à se déplacer à partir de zéro,

A : La pente de la droite de Tafel,

i_{lim} : Le courant limite,

B : La constante de transfert de masse,

i_n : Le courant interne,

R_m : Résistance de la membrane et de contact.

Il est intéressant de montrer l'influence de ces paramètres sur la chute de tension lorsque ceux-ci sont divisés ou multipliés par 2.

L'influence d'une variation de la résistance de la membrane est montrée sur la Fig. III-11. La valeur de la résistance modifie la pente de la caractéristique statique dans sa zone linéaire.

La Fig. III-12 fait apparaître l'influence du terme A sur la chute de tension d'activation et la tension de la pile. Ce terme est un facteur multiplicateur des pertes d'activation quand il est divisé.

Le courant d'échange i_0 est présenté sur la Fig. III-13, son influence sur la chute de tension est moins importante pour une multiplication ou une division par 2. La chute de tension d'activation augmente quand i_0 diminue.

La Fig. III-14 expose l'influence du terme B sur les pertes de transport de matières. Ce dernier est un facteur multiplicateur de la chute de tension de diffusion. Cette chute de tension intervient peu pour les faibles valeurs de courant, par contre elle intervient fortement pour les valeurs du courant qui s'approchent de la valeur du courant limite.

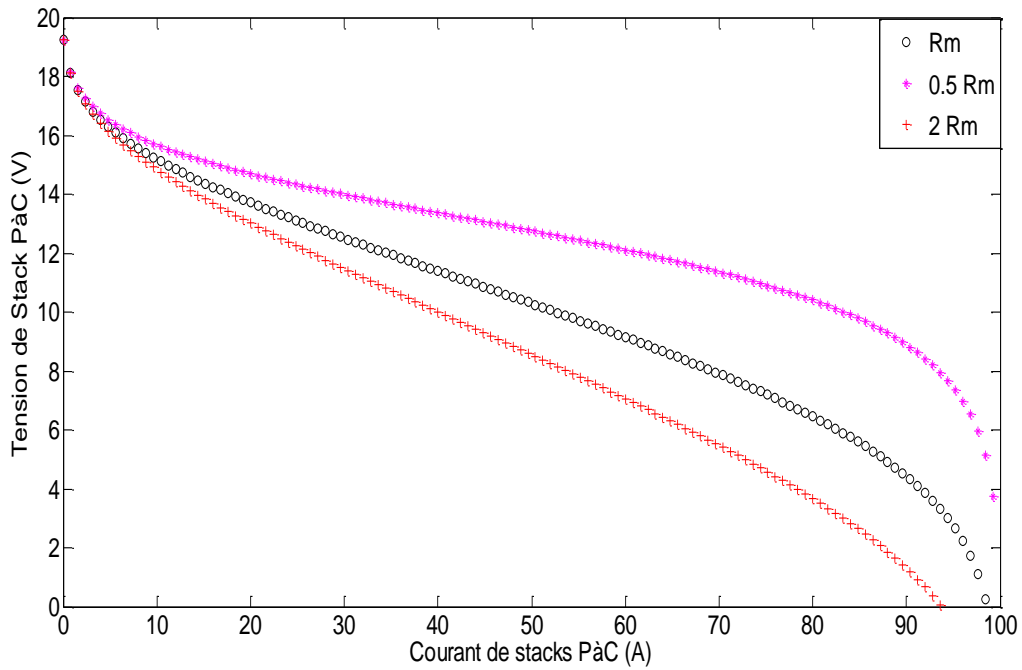


Fig. III-11 : Influence de la résistance de la membrane sur la chute ohmique et sur la tension totale PAC (valeur de la résistance : $2R_m$, R_m et $0.5R_m$)

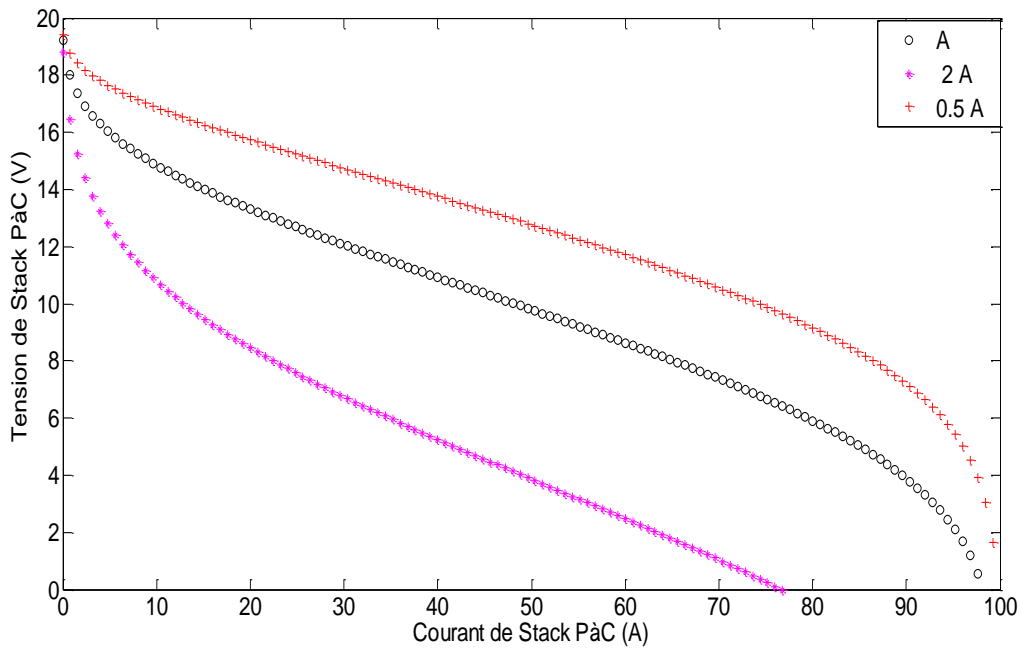


Fig. III-12 : Influence de paramètre A sur les pertes d'activation et la tension totale PAC (valeur du coefficient A : $2A$, A et $0.5A$)

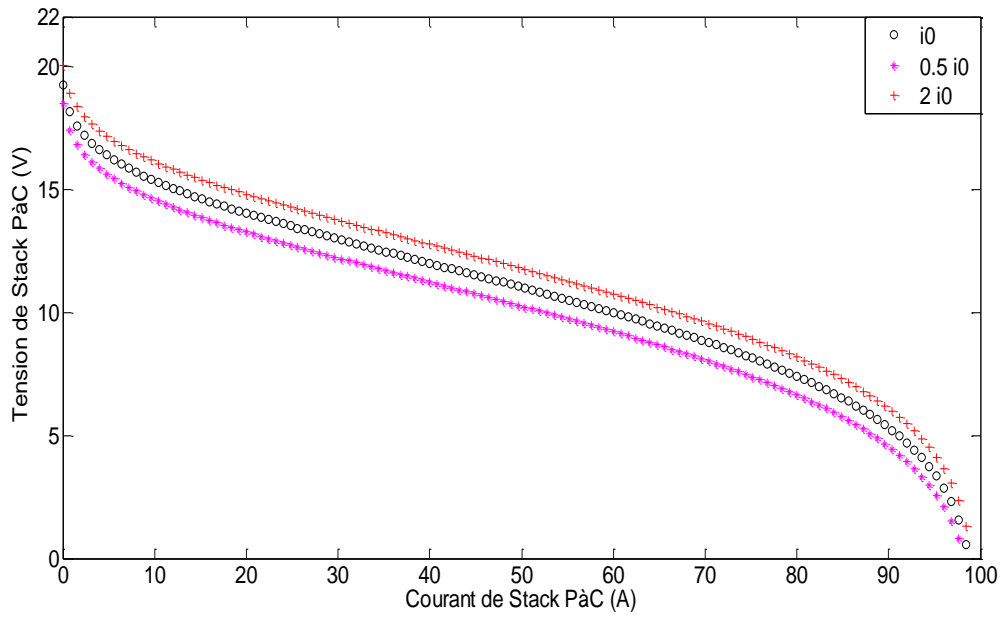


Fig. III-13 : Influence du courant d'échange i_0 sur les pertes d'activation et sur la tension totale PAC (valeur du courant d'échange : $2i_0$, i_0 et $0.5i_0$)

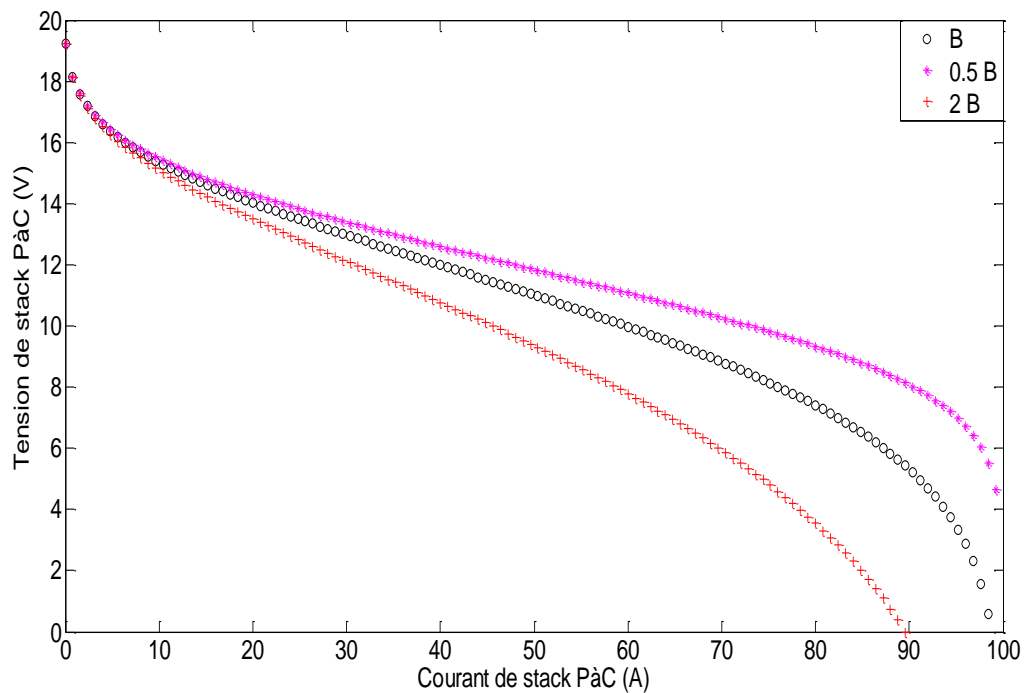


Fig. III-14 : Influence du paramètre B sur les pertes de transport de matière et sur la tension totale PAC (valeur du coefficient B : $2B$, B et $0.5B$)

Théoriquement, A et B sont données par :

$$A = \frac{R.T}{2.\alpha.F} \quad (\text{III.34})$$

$$B = \frac{R.T}{2.F} \quad (\text{III.35})$$

Avec,

R : Est la constante universelle des gaz,

T : La température(K°),

F : Le nombre de Faraday,

α : Est appelé le coefficient de transfert de charge. Sa valeur dépend de la réaction mise en jeu et du matériau d'électrode, mais il doit être dans la gamme de 0 à 1. Pour l'électrode à hydrogène, la valeur est d'environ 0,5. Pour l'électrode à oxygène, il est compris entre 0,1 et 0,5 [85].

Les pertes d'activation sont causées par le croisement des courants de combustible et internes. L'électrolyte est conducteur ionique, mais il supporte les très petites quantités de conduction d'électrons (courants internes). De plus, un peu d'hydrogène peut être diffusé à partir de l'anode vers la cathode à travers l'électrolyte. L'hydrogène réagit directement avec l'oxygène, produisant du courant à partir de la cellule.

Ce gaspillage de carburant migre à travers l'électrolyte qui est appelé « croisement de carburant ». Ces deux effets sont équivalents [85], mais le croisement de carburant est probablement plus important. Les deux effets, croisement de carburant et de courant interne « i_n », sont considérés comme équivalent à un courant interne i_n . La limitation de courant (i_{lim}) détermine le domaine de fonctionnement de la PàC, elle est d'environ 100A dans notre cas [84]. L'augmentation des pertes d'activation entraîne la diminution du courant d'échange i_0 .

III.7. Modèle de Chamberlin-Kim

En négligeant i_n (très petite valeur) et la combinaison i_0 de l'équation de Tafel avec le potentiel de Nernst, l'équation (III.33) se simplifie [85]. Le modèle de Chamberlin-Kim décrit la tension de cellule en fonction de la densité de courant, avec cinq paramètres comme indiqué dans l'équation (III.36). Ce modèle s'adapte parfaitement aux résultats expérimentaux [82].

$$V(J) = E_0 - b \times \ln(J) - R_s.J - m. \exp(n.J) \quad (\text{III.36})$$

Avec,

V : La tension de cellule (V),

J : La densité de courant ($A \cdot cm^{-2}$),

E_0 : La tension en circuit ouvert (V),

b : Est le paramètre de Tafel pour la réduction de l'oxygène (V),

R_s : La résistance,

« m, n » : Sont les paramètres de la diffusion (V et A^{-1}).

Chaque terme de l'équation (III.36) est dominant dans l'une des régions de la caractéristique (V-J). Dans le modèle de Chamberlin-Kim, les valeurs des constantes dans l'équation (III.36), (cinq paramètres : E_0, b, R_s, m, n) varient en fonction de nombreux facteurs, y compris la composition des assemblées membrane-électrode (EME), le combustible et le comburant utilisés, la température locale, la pression et l'humidité de la EME. Ils dépendent aussi de la pile elle-même, de sorte qu'il ne peut pas être transposé à une autre PAC sans nouvelle identification paramétrique.

Ce modèle est implanté dans deux logiciels de simulation différents : Matlab/Simulink et Psim. Le modèle dans ce dernier est donné par le schéma en Fig. III-15.

La caractéristique (V-I) obtenue avec Matlab/Simulink est représentée en Fig. III-16 et celle obtenue avec Psim est donnée en Fig. III-17.

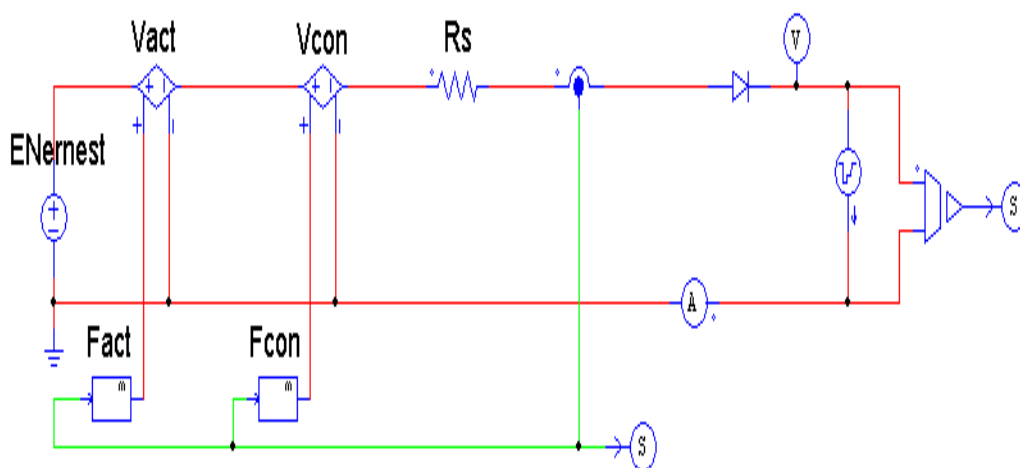


Fig. III-15 : Modèle statique de Chamberlin-Kim implémenté sur Psim

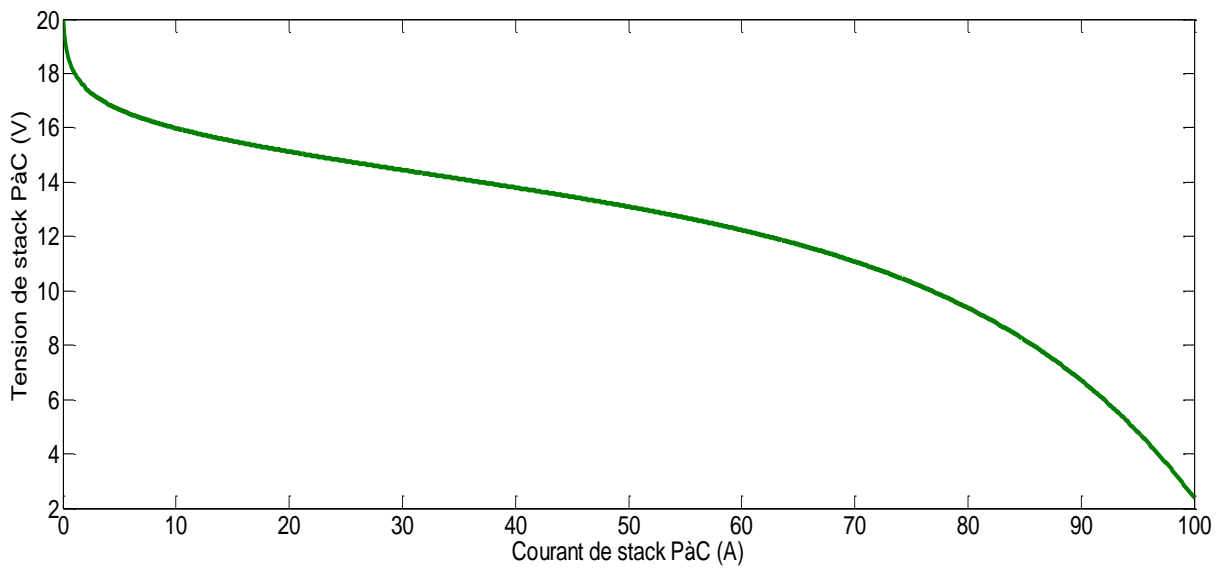


Fig. III-16 : *Caractéristique U-I du stack PàC avec le modèle Chamberlin-Kim simulé avec Matlab/Simulink*

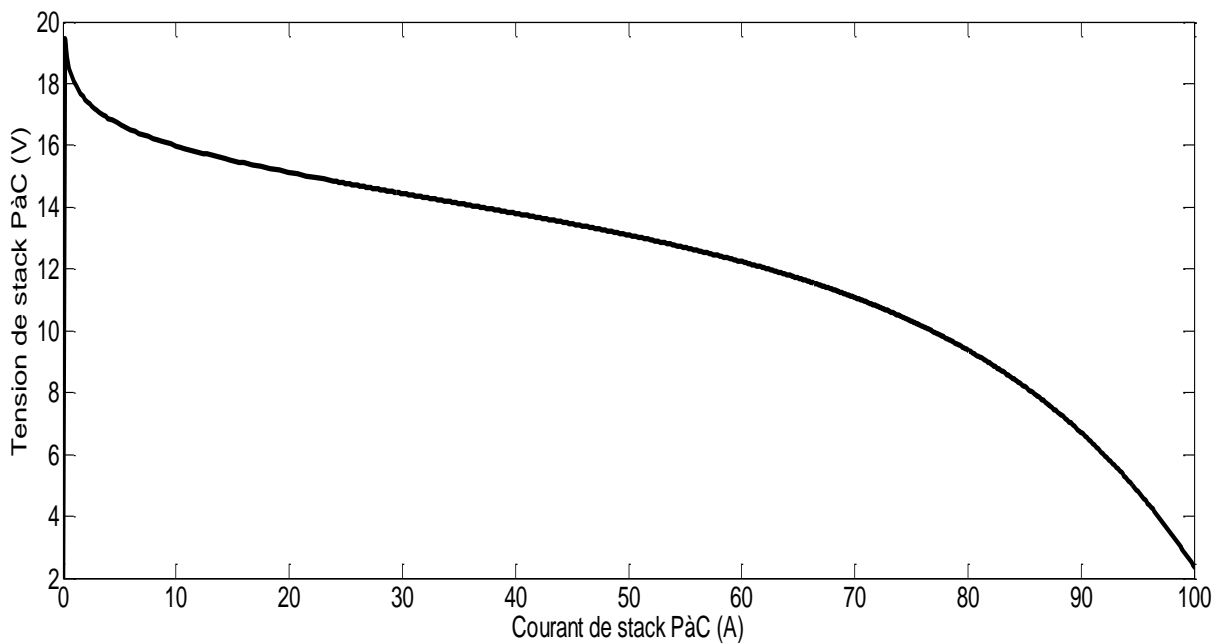


Fig. III-17 : *Caractéristique U-I du stack PàC avec le modèle Chamberlin-Kim simulé avec Psim*

Comparant ces caractéristiques obtenues, Fig. III-18, on peut dire qu'elles sont quasi superposées.

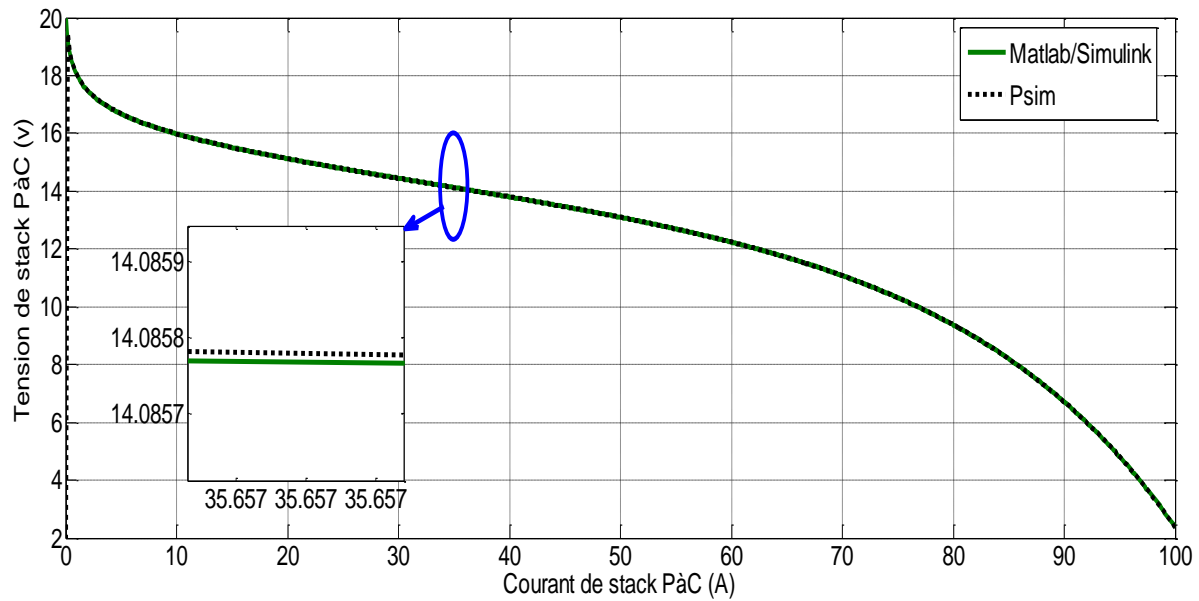


Fig. III-18 : Comparaison des courbes (V-I) obtenues avec Matlab/Simulink et Psim

II.8 Phénomène considérées

Le comportement de PAC est fortement non-linéaire, et il dépend de divers facteurs, comme la température, la pression de réactif, l'hydratation de la membrane, les concentrations en réactifs, la charge électrique, et d'autres facteurs. Pour simplifier cette analyse, un ensemble d'hypothèses, qui sont généralement entreprise dans des études similaires, sont considérés. Il est nécessaire de noter que les résultats devaient être bons en tenant compte des hypothèses énumérées ci-dessous avec les paramètres, pour les deux modèles Larminie-Dicks et Chamderlin-Kim, du tableau Tab. III.3 suivant :

<i>Larminie-Dicks</i>		<i>Chamberlin-Kim</i>	
<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
$E_0(V)$	0.98	$E_0(V)$	0.905
$i_0(A)$	0.36	$b(V)$	0.0384
A	0.05	$m(V)$	0.0019
$i_{lim}(A)$	100	$n(A^1)$	0.0551
B	0.205	$R_s(\Omega cm^2)$	1.4
$i_n(A)$	0.5		

Tab. III-3 : Paramètres du modèle statique de Larminie-Dicks et Chamderlin-Kim [87]

- Les gaz utilisés pour la réaction chimique sont purs ; H_2 , O_2 (idéaux et uniformément distribués),
- Les gaz ont une concentration uniforme dans les canaux d'alimentation et aucune perte de pression,
- Pas de réaction parasite modélisée,
- Les propriétés thermodynamiques sont évaluées à la température moyenne de la pile,
- Les variations de température à travers l'empilement sont négligées,
- La capacité de chaleur massique globale de la pile est supposé constante,
- Les paramètres pour les cellules individuelles peuvent être regroupés pour constituer un stack de PAC,
- Les réactifs sont saturés avec de la vapeur.

III.9. Comparaison entre les Modèles Statiques

Pour comparer avec précision les modèles statiques, de Larminie-Dicks, de Chamberlin-Kim et d'Amphlett, les caractéristiques (V-I) ont été établies sur la même courbe Fig. III-19.

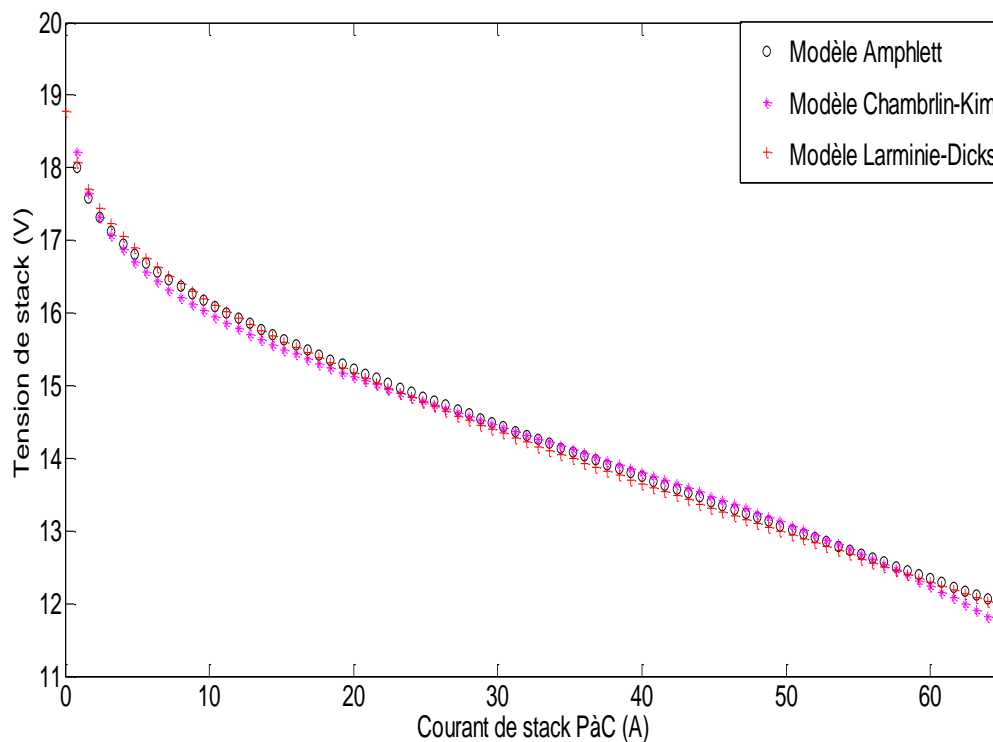


Fig. III-19 : Comparaison des caractéristiques (V-I) des trois modèles

Les modèles de Chamberlin-Kim et Larminie-Dicks sont les plus simple. Les résultats du modèle d'Amphlett sont proches de ceux du modèle de Larminie-Dicks cependant ce modèle est plus complexe. Contrairement aux modèles de Larminie-Dicks le modèle d'Amphlett ne donne pas la caractéristique logarithmique dans la zone 3.

III.10. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter une modélisation statique d'une pile à combustible de type PEM. Le modèle dit à électrodes no dissociées est retenu pour implantation sous logiciels de simulation de circuits électrique. Pour cela, trois approches de modélisation ont été choisies dont ; le modèle d'Amphlett, modèle de Larminie-Dicks et le modèle de Chamberlin-Kim.

Les simulations sont faites avec Matlab/Simulink et un logiciel de circuits électriques Psim pour le modèle Chamberlin-Kim. Les caractéristiques (V-I) obtenues par Matlab/Simulink et Psim sont identiques pour ce modèle.

Le modèle d'Amphlett est le plus complexe, d'où son importante utilisation en électrochimie pour la prédiction de la performance et le comportement des PAC. Tandis que, les modèles de Larminie-Dicks et de Chamberlin-Kim, plus simples, sont utilisés fréquemment dans les véhicules hybrides et dans la conception et le contrôle.

Chapitre IV

Modèles dynamiques de la PEMFC

IV.1. Introduction

Sur la base des critères d'utilisation, il est possible de déterminer le type du modèle (modèle théorique ou semi-empirique, modèle dynamique ou statique, mono-, bi-ou modèle en trois dimensions). Pour assurer une simulation au niveau du système, les modèles de pile à combustible doivent être en mesure de refléter avec précision les caractéristiques de PAC. Ils existent deux types de modèles de PAC :

- Le modèle statique,
- Et le modèle dynamique,

Dans le chapitre précédent, on a proposé trois modèles statiques tels que : Amphlett, Larminie-Dicks et Chamberlin-Kim.

Dans ce chapitre on donnera un modèle dynamique de la pile à combustible, en tenant compte de la dynamique d'arrivée des gaz, la variation de la température, la variation de la résistance de la membrane et le phénomène de double couche.

IV.1. Présentation du système pile à combustible

Le système pile à combustible est composé de trois sous systèmes élémentaires, une partie cathodique, anodique et une partie commune thermique.

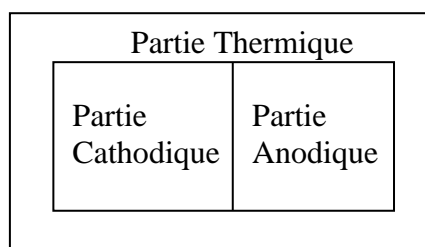


Fig. IV-1 : *Structure du système pile*

La partie cathodique doit permettre de contrôler la pression et le débit d'air en entrée du Compartiment,

La partie anodique impose la pression en entrée du compartiment anodique,

Le Groupe Moto Compresseur étant l'élément principal du système pile à combustible.

IV.3. Groupe Moto Compresseur

Le Groupe Moto Compresseur est composé de l'association d'un compresseur d'air et d'une machine électrique tournante MSAP. Nous allons développer dans cette partie la modélisation de ces deux sous ensembles et la commande du moteur électrique [88-91].

IV.3.1. Etude du compresseur d'air

Le compresseur est utilisé dans le circuit de conditionnement de l'air arrivant dans le compartiment cathodique d'une pile à combustible. Les contraintes sur ce compresseur sont :

- Compacité et poids.
- Rendement.
- Qualité du gaz en sortie (exempt d'huile et de particules).
- Coût.

Les compresseurs utilisés dans ce type d'applications sont de type volumétrique car ils permettent de contrôler facilement le débit en sortie.

Ces types de compresseurs sont classés en deux familles :

Les compresseurs alternatifs :

- Compresseurs à pistons.
- Compresseurs à membranes.

Les compresseurs rotatifs :

- Compresseurs à palettes.
- Compresseurs à lobes.
- Compresseurs mono vis Zimmern.
- Compresseurs double vis (ou hélico-compresseur).

Les compresseurs alternatifs ne sont pas utilisés, car leur couple est irrégulier et le débit en sortie est pulsé, de plus, la lubrification est nécessaire et les compresseurs commerciaux ne sont pas de type sec.

Dans les applications à pile à combustible, ce sont les compresseurs rotatifs de type double vis qui sont utilisés, car ils n'ont pas besoin de lubrification.

IV.3.1.1. Modélisation du compresseur

Les entrées pour le système compresseur sont : la vitesse de rotation ω et la pression de refoulement P_s (imposée par la régulation de pression). En sortie, les données utiles sont : le débit massique $F_{massique}$ (en fait c'est le débit molaire qui est intéressant pour le fonctionnement de la pile) et le couple de compression C_{comp} . Un autre paramètre utile au fonctionnement de la pile est la température du gaz en sortie du compresseur T_s [89-91].

Le débit massique $F_{massique}$ se calcule facilement grâce à la cylindrée du compresseur Cyl , la vitesse de rotation ω et la masse volumique du gaz ρ_e . Dans le cas idéal :

$$F_{massique} = \rho_e Cyl \frac{W}{2\pi} \quad (IV.1)$$

Dans le cas d'un compresseur réel, il faut prendre en compte un débit de fuite. Ce débit de fuite dépend de plusieurs facteurs :

- La section totale des jeux entre rotor et carter.
- Le taux de compression $\Pi = P_s/P_e$.
- La vitesse périphérique du rotor.
- La densité du fluide.

Ceci est résumé en faisant intervenir un rendement volumétrique $\eta_v(\Pi, \omega)$. Il n'y a aucune formule théorique permettant de calculer ce rendement, il faut faire intervenir une table de résultats d'essais.

$$F_{massique} = \rho_e Cyl \frac{W_r}{2\pi} \eta_v(\pi, \theta) \quad F_{molaire} = \frac{P_s}{RT_s} Cyl \frac{W_r}{2\pi} \eta_v(\pi, \theta) \quad (IV.2)$$

Avec :

$F_{massique}$: Débit massique du compresseur (g/s),

$F_{molaire}$: Débit molaire du compresseur en (mol/s),

ρ_e : Masse volumique du gaz (kg/m³),

W_r : Vitesse de rotation du moteur (rad/s),

P_s : Pression en aval (Pa),

T_s : Température de sortie (K°),

R : Constante molaire des gaz, 8.13 J/K/mol.

La Fig. IV-2 représente l'évolution du rendement volumétrique [92] d'un compresseur :

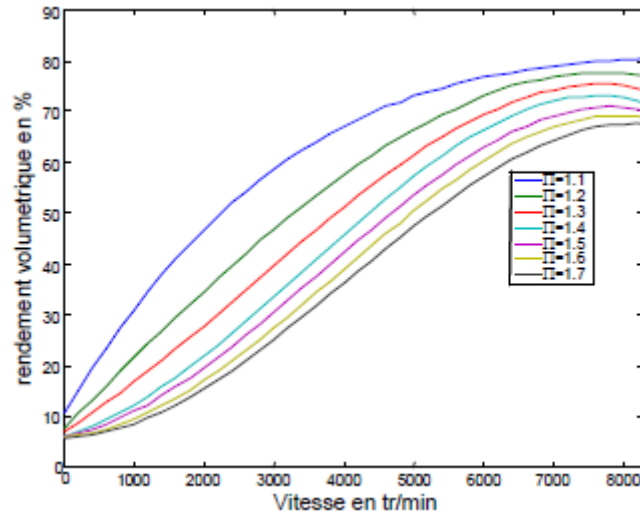


Fig. IV-2 : Rendement volumétrique pour différents taux de compression [48]

La cylindrée est choisie de telle sorte que le débit molaire maximal demandé par la pile soit fourni à la vitesse maximale de rotation du compresseur.

IV.3.2. Modélisation de la machine

Les entrées pour le système (machine synchrone) sont les trois tensions de phase (qui sont contrôlées pour obtenir le courant désiré) et le couple résistant imposé par le compresseur d'air. En sortie, la grandeur utile est la vitesse de rotation du moteur.

IV.3.2.1. Mise en équation de la machine synchrone dans le repère (a-b-c)

Pour établir des relations simples entre les tensions d'alimentation du moteur et ces courants, nous considérons que le modèle de la machine synchrone Fig. IV-3 suivant :

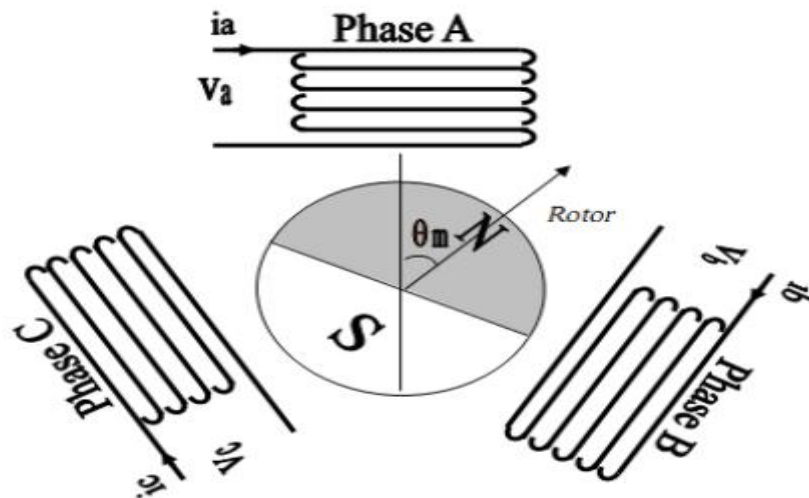


Fig. IV-3 : Schéma équivalent d'une MSAP dans le repère (a-b-c)

IV.3.2.1.1. Equations électriques

Les équations électriques dans un repère fixe lié au stator sont décrites par :

$$\begin{cases} V_a = R_s i_a + \frac{d\varphi_a}{dt} \\ V_b = R_s i_b + \frac{d\varphi_b}{dt} \\ V_c = R_s i_c + \frac{d\varphi_{ca}}{dt} \end{cases} \quad (IV.3)$$

Avec :

R_s : Résistance d'un enroulement statorique,

$i_{a,b,c}$: Les courants des phases statoriques a, b, c,

$\varphi_{a,b,c}$: Les flux produits par les phases statoriques respectivement a, b, c,

$V_{a,b,c}$: Les tensions des phases statoriques.

Sous forme matricielle:

$$\begin{bmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_s & 0 & 0 \\ 0 & R_s & 0 \\ 0 & 0 & R_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix} + \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \varphi_a \\ \varphi_b \\ \varphi_c \end{bmatrix} \quad (IV.4)$$

IV.3.2.1.2. Equations du flux

En vertu de l'hypothèse d'une répartition spatiale sinusoïdale de l'induction, les flux induits par l'aimant dans les trois phases statoriques ' a, b, c ' sont donnés par :

$$\begin{cases} \varphi_{fa} = \varphi_{max} \cdot \cos(\theta) \\ \varphi_{fb} = \varphi_{max} \cdot \cos\left(\theta - \frac{2\pi}{3}\right) \\ \varphi_{fc} = \varphi_{max} \cdot \cos\left(\theta - \frac{4\pi}{3}\right) \end{cases} \quad (IV.5)$$

L'expression du flux total dans la phase 'a' est donnée par :

$$\varphi_{aa} = \varphi_{aa} + \varphi_{ba} + \varphi_{ca} + \varphi_{fa} = L_s i_a + M_s (i_b + i_c) + \varphi_{fa} \quad (IV.6)$$

Du fait que la machine est équilibrée à neutre isolé, on a : $(i_a + i_b + i_c = 0)$, d'où :

L'expression du flux dans la phase 'a' se réduit à :

$$\varphi_a = (L_s - M_s) i_a + \varphi_{fa} = L_{sc} i_a + \varphi_{fa} \quad (IV.7)$$

L_{sc} : L'inductance cyclique d'un enroulement statorique,

L_s : L'inductance propre d'une phase statorique,

M_s : Mutuelle inductance entre phases du stator.

Par conséquent, les expressions des flux dans les deux autres phases se déduisent par :

$$\begin{cases} \varphi_b = L_{sc}i_b + \varphi_{fb} \\ \varphi_c = L_{sc}i_c + \varphi_{fc} \end{cases} \quad (IV.8)$$

En remplaçant les expressions des flux dans le système des tensions équation (IV.3), on obtient :

$$\begin{cases} V_a = R_s i_a + L_{sc} \frac{di_a}{dt} + \frac{d\varphi_{fa}}{dt} \\ V_b = R_s i_b + L_{sc} \frac{di_b}{dt} + \frac{d\varphi_{fb}}{dt} \\ V_c = R_s i_c + L_{sc} \frac{di_c}{dt} + \frac{d\varphi_{fc}}{dt} \end{cases} \quad (IV.9)$$

IV.3.2.1.3. Equations mécaniques

L'équation mécanique de la machine s'écrit :

$$J \frac{d\omega_r}{dt} = C_{em} - C_r - f \cdot \omega_r \quad (IV.10)$$

Avec :

ω_r : Vitesse de rotation de la machine,

J : Moment d'inertie,

C_{em} : Couple électromagnétique,

C_r : Couple résistant,

f : Coefficient de frottement,

P : Nombre de paires de pôles.

On remarque que les équations obtenues dans le repère (a-b-c) sont fortement non linéaires et couplées, elles sont en fonctions de la position du rotor θ .

Pour résoudre les équations, la plupart des travaux dans la littérature font appel à l'utilisation de la transformation de Park. Cette transformation, appliquée aux variables réelles (tensions, courants et flux), permet d'obtenir des variables fictives appelées les composantes (d-q) ou biphasé. Ceci peut être interprété comme étant une substitution des enroulements immobiles de phases du système réel (a, b, c) en enroulements orthogonaux d'axes (d-q) tournant à une vitesse ω_r par rapport au stator Fig. IV-4. Ce changement de repère rend les équations dynamiques de la machine plus simples ce qui facilite leur étude et leur analyse.

IV.3.2.2. Transformation de Park

La transformation de Park consiste donc à transformer le système d'enroulements triphasés statoriques d'axes en un système équivalent à deux enroulements biphasés sur les axes en raison la conservation de la F.m.m et de la puissance instantanée.

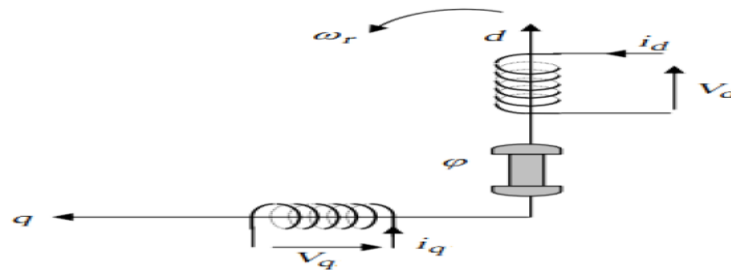


Fig. IV-4 : Schéma équivalent d'une MSAP dans le repère (d-q)

IV.3.2.3. Modèle de la machine synchrone dans le repère de Park (d-q)

IV.3.2.3.1. Equations électriques

En faisant l'hypothèse que toutes les grandeurs homopolaires sont nulles, en appliquant la transformation de Park sur le système d'équations (IV.3), on aura [94-98]:

$$\begin{cases} V_d = R_s I_d + \frac{d\varphi_d}{dt} - \omega_r \varphi_q \\ V_q = R_s I_q + \frac{d\varphi_q}{dt} + \omega_r \varphi_d \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$

IV.3.2.3.2. Equations des flux :

Les équations des flux statorique s'écrivent dans le repère de Park comme suit :

$$\begin{cases} \varphi_d = L_d I_d + \varphi_f \\ \varphi_q = L_q I_q \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

En remplaçant les expressions des flux φ et φ_q dans le système (IV.11) nous obtenons :

$$\begin{cases} V_d = R_s I_d + L_d \frac{dI_d}{dt} - \omega_r L_q I_q \\ V_q = R_s I_q + L_d \frac{dI_q}{dt} + \omega_r (L_d I_d + \varphi_f) \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

Avec :

V_d, V_q : Les tensions statoriques dans le repère (d, q),

I_d, I_q : Les courants statoriques dans le repère (d, q),

φ_d, φ_q : Les flux statoriques dans le repère (d, q),

φ_f : Flux induit par les aimants permanents,

L_d, L_q : Inductance cyclique statorique d'axe direct 'd ' et d'axe quadratique 'q'.

IV.3.2.3.3. Expression de la puissance et du couple électromagnétique

L'expression du couple est obtenue à partir de celle de la puissance instantanée absorbée par la machine :

$$P_a = V_a i_a + V_b i_b + V_c i_c \quad (\text{IV.14})$$

Dans le référentiel de PARK, cette puissance s'écrit:

$$P_e = \frac{3}{2} (V_d I_d + V_q I_q) \quad (\text{IV.15})$$

En remplaçant, par leurs expressions on aura [93] [103] [110] [111]:

$$P_a(t) = \frac{3}{2} \left[P\Omega(L_d - L_q)I_d I_q + \varphi_f I_q + R_s(I_d^2 + I_q^2) + \left(I_d L_d \frac{dI_d}{dt} + I_q L_q \frac{dI_q}{dt} \right) \right] \quad (\text{IV.16})$$

Cette puissance est composée de :

- Puissance perdue par effet joule,
- Puissance électromagnétique,
- La variation d'énergie magnétique emmagasinée.

Le couple générée par la machine est donnée par :

$$C_{em} = \frac{P_{em}}{\Omega} \quad (\text{IV.17})$$

$$C_{em} = \frac{3}{2} p [(L_d - L_q)I_d I_q + \varphi_f I_q] \quad (\text{IV.18})$$

IV.3.2.3.4. Equations mécaniques

La conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique dans les machines synchrones est donnée par la relation suivante :

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{1}{J} \left[\frac{3}{2} P \left((L_d - L_q)I_d I_q - C_r - f_e \Omega \right) \right] \quad (\text{IV.19})$$

La forme finale des équations du MSAP dans le référentiel (d-q) est :

$$\left\{ \begin{array}{l} J \frac{d\Omega}{dt} = C_{em} - C_r - f_e \Omega \\ \frac{dI_d}{dt} = \frac{V_d}{L_d} - R_s \frac{I_d}{L_d} + W_r L_q \frac{I_q}{L_d} \\ \frac{dI_q}{dt} = \frac{V_q}{L_q} - R_s \frac{I_q}{L_q} - W_r L_d \frac{I_d}{L_q} - \frac{W_r}{L_d} \varphi_f \\ C_{em} = \frac{3}{2} P [(L_d - L_q) I_d I_q + \varphi_f I_q] \end{array} \right. \quad (IV.20)$$

Ce système d'équations est maintenant plus simple qu'il est toujours non linéaire. A partir du système d'équation (IV.20), nous pouvons représenter le moteur synchrone à aimants permanents par un bloc diagramme illustré par la Fig. IV-5.

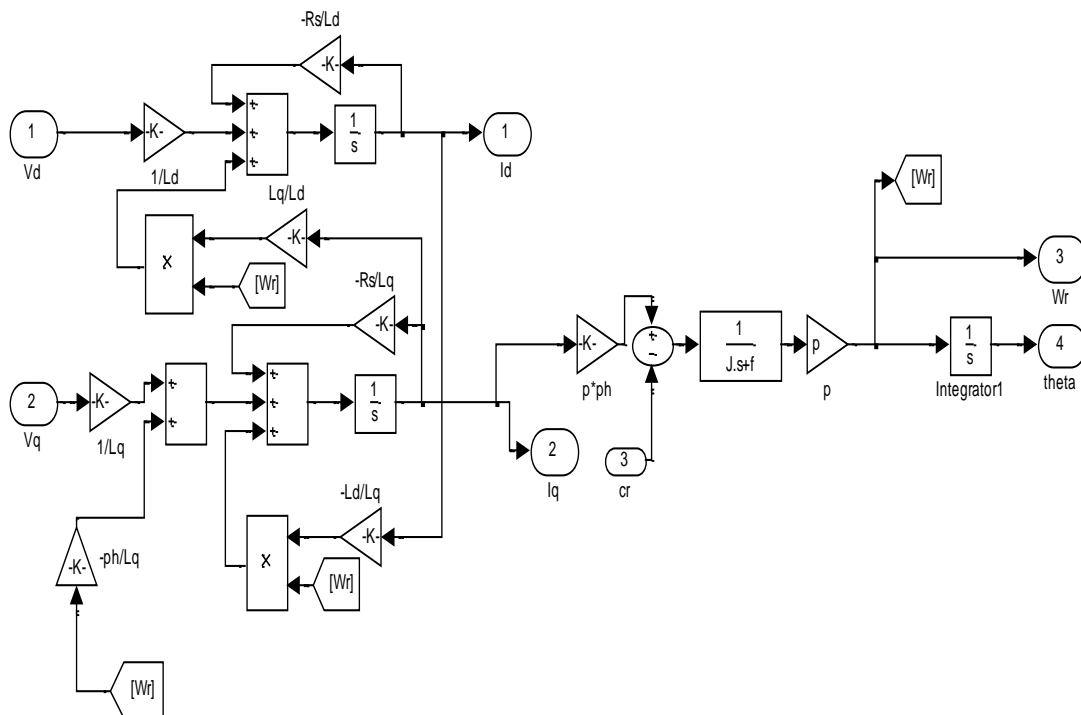


Fig. IV-5 : Schéma bloc de la machine synchrone à aimants permanents.

L'inertie totale est donnée par l'association machine compresseur soit :

$$J = J_{\text{machine}} + J_{\text{compresseur}}$$

Le frottement visqueux total est donné par l'association machine compresseur :

$$f = f_{\text{machine}} + f_{\text{compresseur}}$$

IV.3.3. Commande vectorielle de la MSAP alimenté en tension

Une fois le modèle de la machine établie, il faut mettre en place une structure de commande pour contrôler la vitesse de rotation du compresseur d'air. On commande dans un seul quadrant ($C > 0$, $\omega > 0$) [48].

Comme le modèle de la machine synchrone à aimants permanents que nous avons présenté ci-dessus est un système multi variable, non linéaire et en plus il est fortement couplé entre les variables d'entrées (tension, fréquence), les variables de sorties (couple, vitesse) et les variables internes de la machine comme le flux, la commande donc de la machines est difficile [99].

Pour contrecarrer cette difficulté et pour obtenir une situation équivalente à celle de la machine à courant continu à excitation séparée, Blaschke et Hasse en 1972 [100], ont proposé une technique de commande dite commande vectorielle appelée aussi commande par orientation de flux FOC (Field Oriented Control). L'idée fondamentale de cette stratégie est d'assimiler le comportement de la machine synchrone à celui d'une machine à courant continu, c'est-à-dire un modèle linéaire et découplé ce qui permet d'améliorer son comportement dynamique [100] [101].

IV.3.3.1. Principe de la commande vectorielle

La commande vectorielle, consiste à régler le flux par une composante du courant et le couple par l'autre composante du courant. Il faut donc, choisir un système d'axe d, q et une loi de commande qui assure le découplage du flux et du couple.

La stratégie de commande la plus souvent utilisée est celle qui consiste à maintenir le courant I_d à une valeur nulle. Cette stratégie permet de simplifier la commande du couple par la linéarisation de la relation entre le couple et le courant [102] [109].

Si le courant est I_d maintenu nul, physiquement le flux de réaction d'induit est en quadrature avec le flux rotorique produit par les aimants permanents [112] [113] et $\varphi_d = \varphi_f$, l'expression du couple donnée par l'équation (IV.18) devient :

$$C_{em} = \frac{3}{2} P \varphi_f I_q \quad (IV.21)$$

Comme le flux φ_f est constant, le couple électromagnétique est directement proportionnel à I_q
Donc :

$$C_{em} = KI_q \quad ; \quad K = \frac{3}{2}P\phi_f \quad (IV.22)$$

Les équations de tension de la machine, dans ce cas est :

$$\begin{cases} V_d = -w_r L_q I_q \\ V_q = R_s I_q + L_q \frac{dI_q}{dt} + w_r \phi_f \end{cases} \quad (IV.23)$$

Nous pouvons remarquer, que le couple est proportionnel au courant I_q , donc le modèle de la machine se réduit à celui d'une machine à courant continu à excitation indépendante Fig. IV-6 [106].

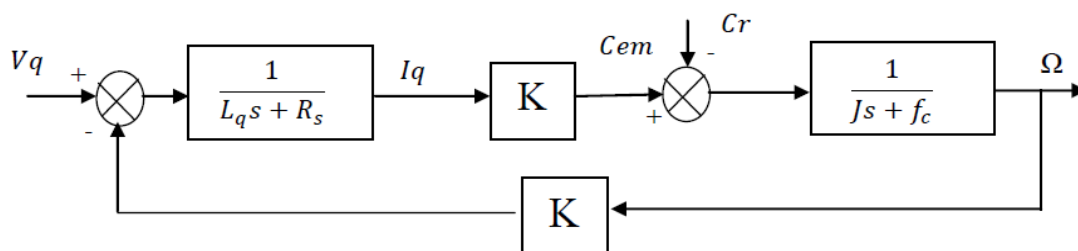


Fig. IV-6 : Représentation du modèle découplé de la MSAP

Donc, L'avantage de cette commande lorsque nous imposant I_d nul est que le modèle de la machine synchrone à aimants permanents est devenu linéaire et monovarié et ceci rend cette stratégie de commande très attrayante pour les concepteurs industriels qui sont habitués à commander des MCC [104].

IV.3. 3.2. Description du système global

Le contrôle de la vitesse de la machine, demande une commande simultanée de deux Variables I_d et I_q . La Fig. IV-7 [103] [105] [106] [93] représente le schéma bloc d'une régulation de vitesse de la MSAP alimentée en tension et commandée par orientation du flux dans le repère (d, q).

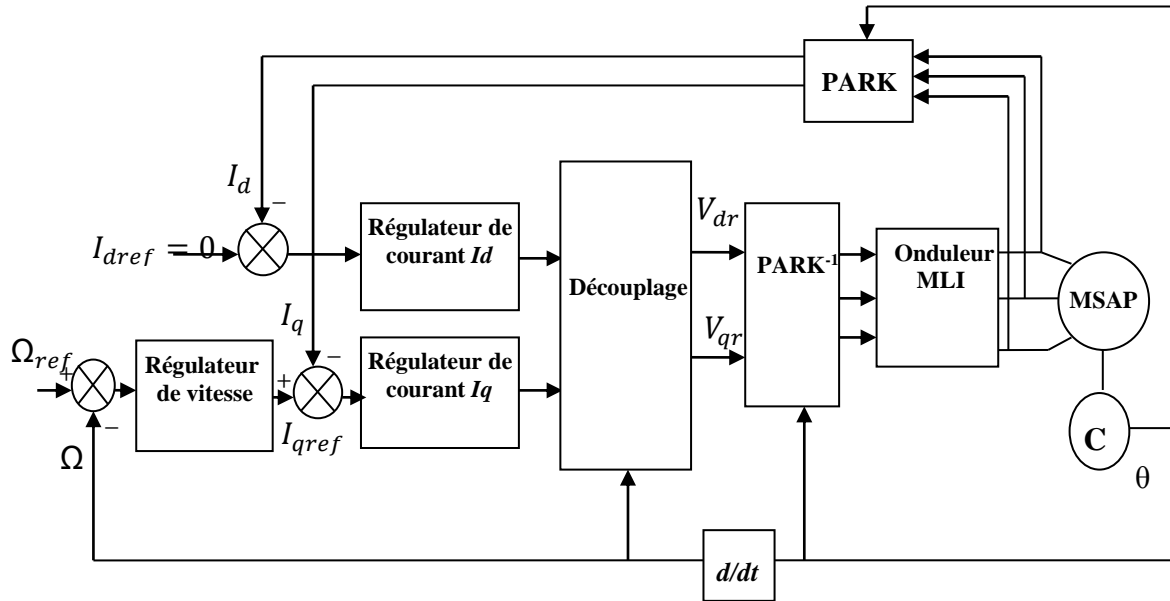


Fig. IV-7 : Schéma bloc d'une régulation de vitesse de la MSAP alimentée en tension et commandée par 'orientation du flux'

La commande vectorielle est constituée de deux principales boucles à savoir la boucle de vitesse, les boucles internes des courants I_d et I_q et la transformation directe et inverse de Park. La vitesse est régulée à travers la boucle externe du bloc, la sortie de son régulateur est permet de générer le courant de référence I_{qref} qui est comparé à la valeur du courant I_q issue de la mesure des courants réels et leur erreur appliqué à l'entrée du régulateur du courant I_q . En parallèle avec cette boucle, on trouve une boucle de régulation du courant I_d qui est maintenu à zéro.

Les sorties des régulateurs de courant I_d et I_q sont appliquées à un bloc de découplage qui permet de générer les tensions de référence V_{dr} et V_{qr} et par transformation de Park inverse, on obtient les références de tensions V_{as} , V_{bs} et V_{cs} qui sont les tensions de la commande de l'onduleur à commande MLI.

IV.3.3.3. Découplage

Le modèle de la machine synchrone dans le référentiel de Park conduit à un système d'équations différentielles où les courants ne sont pas indépendants l'un de l'autre, ils sont reliés par des termes ou des coefficients non linéaires $W_r I_q$, $W_r I_d$ et $I_d I_q$.

$$\begin{cases} V_d = \left(L_d \frac{dI_d}{dt} + R_s I_d \right) - w_r L_q I_q \\ V_q = \left(L_q \frac{dI_q}{dt} + R_s I_q \right) + w_r (L_d I_d + \varphi_f) \end{cases} \quad (IV.24)$$

Ce couplage est éliminé par une méthode de compensation [100], cette dernière méthode consiste à faire ajouter des termes afin de rendre les axes d et q complètement indépendants.

IV.3.3.3. 1. Découplage par compensation

La compensation donc, à pour but de découpler les axes d et q. Ce découplage permet d'écrire les équations de la machine et de la partie régulation d'une manière simple et ainsi de calculer aisément les coefficients des régulateurs.

Le principe de ce découplage revient à définir deux nouvelles variables de commande F_{emd} , F_{emq} (Fig. IV-8) telle que [100] [111] [93]:

$$\begin{cases} V_d = V_{d1} - F_{emd} \\ V_q = V_{q1} + F_{emq} \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

$$\begin{cases} V_{d1} = L_d \frac{dI_d}{dt} + R_s I_d \\ V_{q1} = L_q \frac{dI_q}{dt} + R_s I_q \end{cases} \quad (\text{IV.26})$$

$$\begin{cases} F_{emd} = \omega_r L_q I_q \\ F_{emq} = \omega_r (L_d I_d + \varphi_f) \end{cases} \quad (\text{IV.27})$$

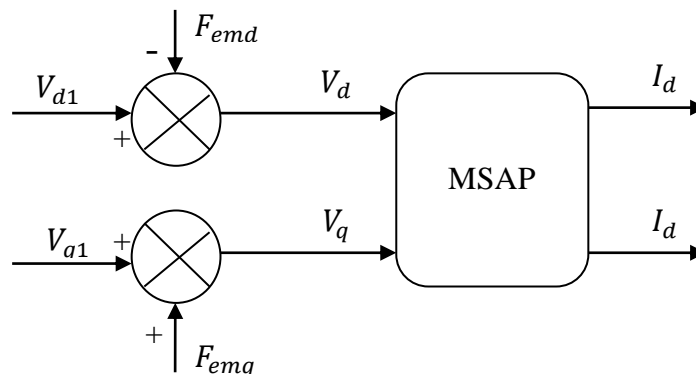


Fig. IV-8 : Schéma bloc de compensation

Les courants I_d et I_q sont découplés. Le courant I_d ne dépend que de V_d et le I_q courant ne dépend que de V_q , leurs expressions s'écrivent comme suit :

$$I_d = \frac{V_{d1}}{sL_d + R_s} ; I_q = \frac{V_{q1}}{sL_q + R_s} \quad (\text{IV.28})$$

Le principe de correction (régulation) consiste à réguler les courants statoriques à partir des grandeurs de référence (désirées) par les régulateurs classiques PI. Le schéma de principe de régulation des courants statoriques est représenté par la Fig. IV-9 [108] [106].

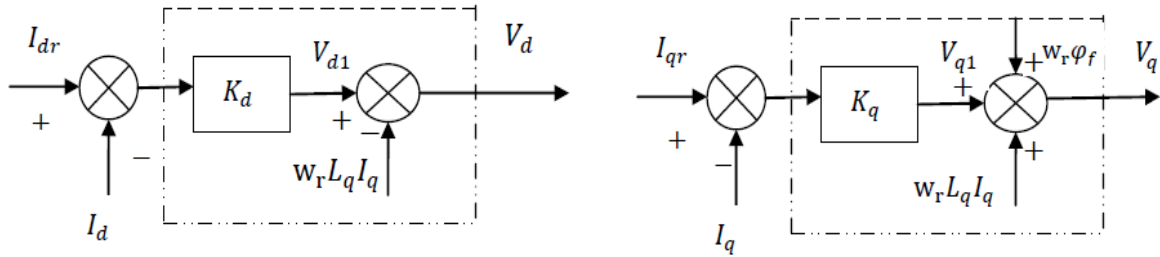


Fig. IV-9: Principe de découplage par compensation

IV.3.3.4. Calcul des régulateurs

Lorsque le découplage entre l'axe d et l'axe q est réalisé, les régulateurs de courant et de vitesse peuvent être synthétisés au moyen des techniques classiques ou avancées développées pour les systèmes linéaires.

Dans ce chapitre on se limite à la technique de contrôle par des régulateurs classiques PI (proportionnelle, intégrale) dont le coefficient intégral sert de réduire l'écart entre la consigne et la grandeur régulée donc de réduire l'erreur statique, comme le terme proportionnel permet le réglage de la rapidité du système et donc le temps de réponse.

IV.3.3.4.1. Régulation des courants

Le rôle des régulateurs est de maintenir une grandeur de sortie égale à la grandeur de référence imposée. Les régulateurs de courant et de vitesse peuvent être synthétisés ici au moyen des techniques classiques développées pour les systèmes linéaires. Le schéma fonctionnel de la boucle du courant est représenté par la Fig. IV-10.

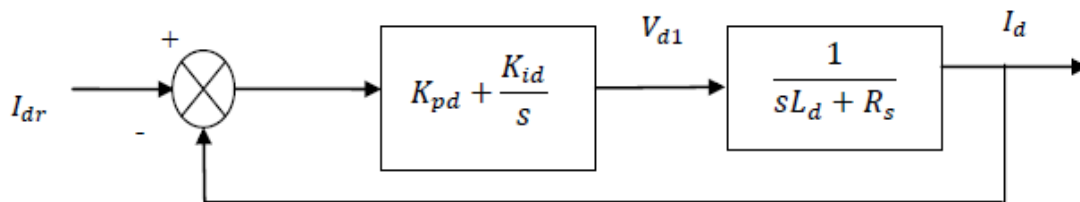


Fig. IV-10 : Boucle de régulation du courant I_d

Nous utiliserons des correcteurs PI pour l'asservissement :

$$C_d(s) = K_d \cdot \frac{1 + \tau_d s}{\tau_d s}$$

$$C_q(s) = K_q \cdot \frac{1 + \tau_q s}{\tau_q s}$$

L'asservissement par correcteur PI est plus complexe et nécessite des calculs. Voici deux schémas généraux qui organisent et montrent avec moins de complexité le schéma élaboré pour l'asservissement.

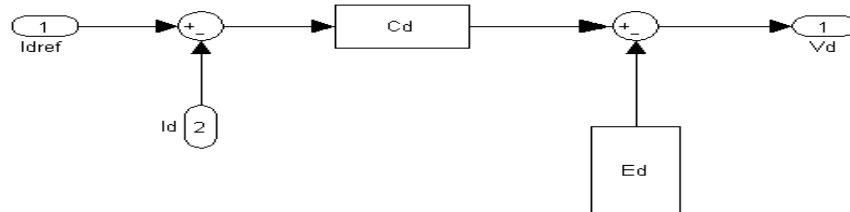


Fig. IV-11 : Schéma général pour l'asservissement de I_d

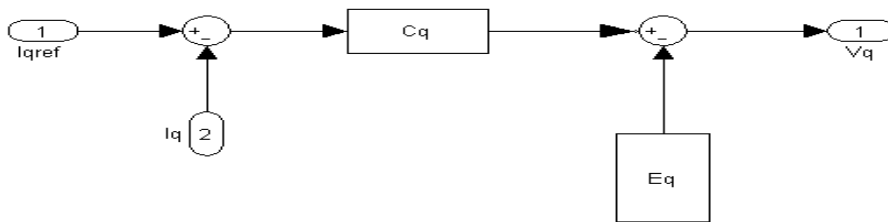


Fig. IV-12 : Schéma général pour l'asservissement de I_q

Calcul pour l'asservissement de I_d :

On a :

$$V_d = R_s I_d + \frac{d\varphi_d}{dt} - \omega_r \varphi_q$$

$$\Rightarrow V_d = R_s \cdot I_d + L_d \cdot \frac{dI_d}{dt} - L_q \cdot \omega_r \cdot I_q$$

$$\text{Donc : } V_d(s) = (R_s + L_d s) \cdot I_d(s) - L_q \cdot \omega_r \cdot I_q(s)$$

$$\Rightarrow I_d(s) = \frac{V_d(s) + L_q \cdot \omega_r \cdot I_q(s)}{R_s + L_d s} = \frac{1}{R_s} \cdot \frac{V_d(s) + L_q \cdot \omega_r \cdot I_q(s)}{1 + \frac{L_d}{R_s} s}$$

$$\Rightarrow I_d(s) = H_d(s)[V_d(s) + E_d(s)] \quad \text{Avec : } H_d(s) = \frac{1}{R_s} \cdot \frac{1}{1 + \frac{L_d}{R_s}s} = H_{d0} \cdot \frac{1}{1 + \tau_{d0}s}$$

$$\text{Et : } E_d(s) = L_q \cdot \omega_r \cdot I_q$$

Calcul pour l'asservissement de I_q :

On a :

$$V_q = R_s \cdot I_q + L_d \cdot \omega_r \cdot I_d + L_q \cdot \frac{dI_q}{dt} + \varphi_f \cdot \omega_r$$

Donc :

$$V_q(s) = (R_s + L_q \cdot s)I_q(s) + L_d \cdot \omega_r \cdot I_d(s) + \varphi_f \cdot \omega_r$$

$$\Rightarrow I_q(s) = \frac{V_q(s) - L_d \cdot \omega_r \cdot I_d(s) - \varphi_f \cdot \omega_r}{R_s + L_q \cdot s} = \frac{1}{R_s} \cdot \frac{V_q(s) - L_d \cdot \omega_r \cdot I_d(s) - \varphi_f \cdot \omega_r}{1 + \frac{L_q}{R_s}s}$$

$$\Rightarrow I_q(s) = H_q(s)[V_q(s) + E_q(s)] \quad \text{Avec : } H_q(s) = \frac{1}{R_s} \cdot \frac{1}{1 + \frac{L_q}{R_s}s} = H_{q0} \cdot \frac{1}{1 + \tau_{q0}s}$$

$$\text{Et : } E_q(s) = -\omega_r(L_d \cdot I_d(s) + \varphi_f)$$

Maintenant que nous avons modélisé le bloc concernant l'asservissement, il faut que nous calculions les correcteurs.

Calculs de τ_d et de K_d :

$$H_d(s) = H_{d0} \cdot \frac{1}{1 + \tau_{d0}s}$$

$$C_d(s) = K_d \cdot \frac{1 + \tau_d s}{\tau_d s}$$

$$\tau_d = \tau_{d0} = \frac{L_d}{R_s}$$

$$H_{d0} = \frac{1}{R_s}$$

$$H_{dBO}(s) = C_d(s) \cdot H_d(s) = K_d \cdot \frac{1 + \tau_d s}{\tau_d s} \cdot H_{d0} \cdot \frac{1}{1 + \tau_{d0}s} = \frac{K_d \cdot H_{d0}}{\tau_d s}$$

$$H_{dBF} = \frac{H_{dBO}(s)}{1 + H_{dBO}(s)} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{d0}s}{K_d \cdot H_{d0}}}$$

$$H_{dBF}(s) = \frac{1}{1 + H_{bf}s}$$

$$H_{bf} = 2 \cdot \tau_{d0}$$

$$\Rightarrow K_d = \frac{2}{H_{d0}} = 2.R_s$$

Donc avec ces calculs, nous trouvons : $\tau_d = \frac{L_d}{R_s}$ et $K_d = 2.R_s$.

Calculs de τ_q et de K_q :

$$H_q(s) = H_{q0} \cdot \frac{1}{1 + \tau_{q0}s}$$

$$C_q(s) = K_q \cdot \frac{1 + \tau_q s}{\tau_q s}$$

$$\tau_q = \tau_{q0} = \frac{L_q}{R_s}$$

$$H_{q0} = \frac{1}{R_s}$$

$$H_{qBO}(s) = C_q(s) \cdot H_q(s) = K_q \cdot \frac{1 + \tau_q s}{\tau_q s} \cdot H_{q0} \cdot \frac{1}{1 + \tau_{q0}s} = \frac{K_q \cdot H_{q0}}{\tau_q s}$$

$$H_{qBF} = \frac{H_{qBO}(s)}{1 + H_{qBO}(s)} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{q0}s}{K_q \cdot H_{q0}}}$$

$$H_{qBF}(s) = \frac{1}{1 + H_{bf}s}$$

$$H_{bf} = 2 \cdot \tau_{q0}$$

$$\Rightarrow K_q = \frac{2}{H_{q0}} = 2.R_s$$

Donc avec ces calculs, nous trouvons $\tau_q = \frac{L_q}{R_s}$ et $K_q = 2.R_s$.

IV.3.3.5. Résultats de simulation

Cette simulation est réalisée sous Matlab/Simulink avec les paramètres physiques donnés au Tab. IV-1. La Fig. IV-13 représente l'évolution de la vitesse de rotation du moteur soumis à un couple résistant imposé par le compresseur d'air. La vitesse de rotation du rotor suit bien la référence qui est demandée, la boucle de vitesse garantit bien la poursuite de la trajectoire de référence. La vitesse de rotation de la machine sera limitée à 8000 tr/min car c'est la vitesse nominale du compresseur.

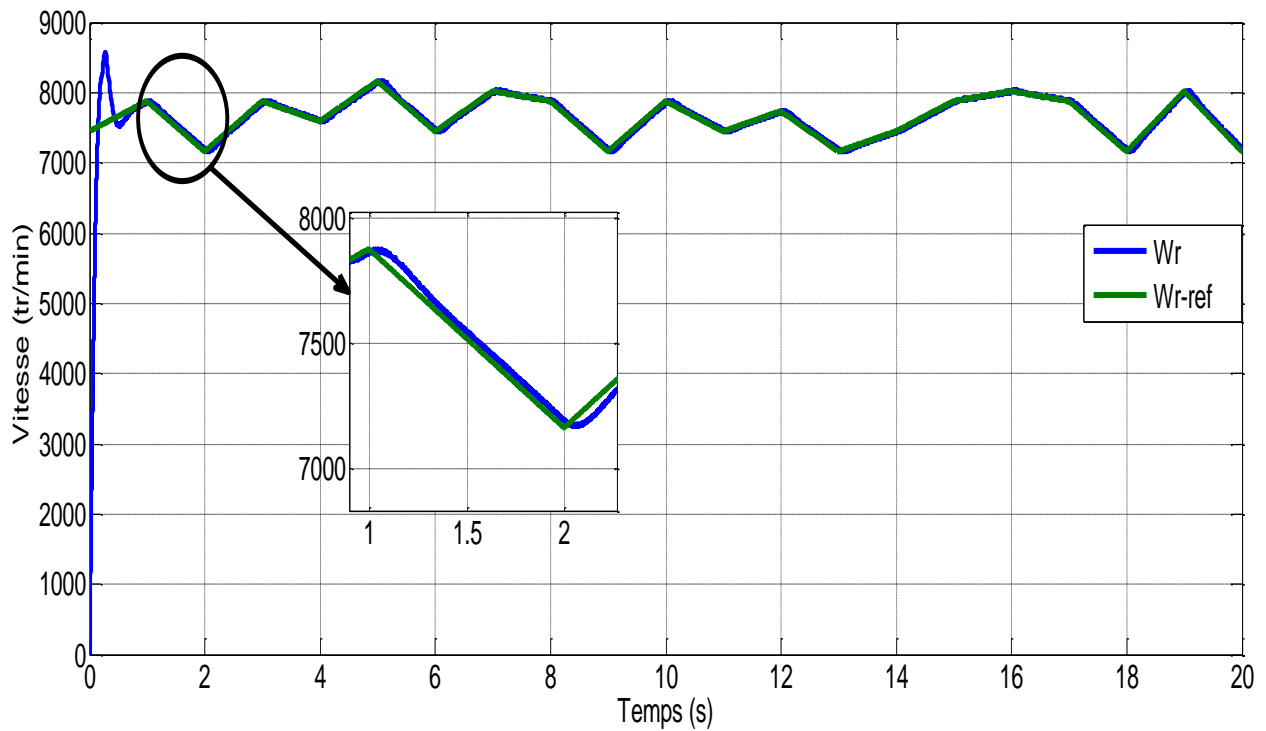


Fig. IV-13 : La vitesse de la MSAP par rapport à la référence

Paramètres	Valeurs
Vitesse nominale	8000 tr/min
Cylindrée	$3.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$
Puissance	3kW
Gamme de pression	1bar à 1.7bar
Vitesse maximale	8300 tr/min
Puissance	4kW
Résistance	0.2Ω
Inductance	0.62 H
Constante de fem	0.097
Inertie totale (Jt)	0.00142 Kg.m^2
Frottement total (ft)	$0.001 \text{ Nm/rad.s}^{-1}$

Tab. IV-1 : Paramètres du compresseur et de la MSAP [48]

IV.4. Calcul dynamique pour la température et la résistance interne du stack d'une pile à combustible

Pour concevoir un système de génération de puissance distribué à base de cellules à combustible suffisant pour accueillir différentes variations de charge , il est essentiel de disposer d' un modèle dynamique précis pour le système de pile à combustible de telle sorte que les systèmes de contrôle appropriés peuvent être conçus pour répondre à la demande de charge. Dans une telle situation, la dynamique de la température et les caractéristiques de résistance interne de la pile à combustible doivent être prises en considération.

Dans [117] est proposé un modèle d'enquête de l'ONU pour enquêter sur les effets de la température et la résistance interne équivalente sur le caractéristiques de sortie d' un module de puissance PEM sous différentes conditions de charge , et de développer un modèle dynamique pour ce module .

IV.4.1. La pile à combustible étudiée

Les données expérimentales présentées dans [117] ont été obtenues à partir d'une pile à combustible Ballard 1.2kW PEM (Nexa Power Module), qui est actuellement utilisé par de nombreux groupes de recherche et est représentatif de l'état de l'art dans la technologie PEM. Le niveau de tension de sortie peut varier de 43V à vide à environ 26 V en pleine charge. La température de fonctionnement conçu dans la pile est d'environ 65 C° en pleine charge. La pile est constituée de 47 cellules, chacune avec une membrane de 110 cm².

IV.4.2. Caractéristiques de température du stack PàC

Chargé d'enquêter sur les changements de la température pour différentes conditions de charge la pression d'hydrogène est maintenue à 5 psig. La charge connectée à l'unité d'alimentation est ajustée en faisant varier les résistances de charge. Les résultats de ces tests sont présentés dans la Fig. IV-14 [117].

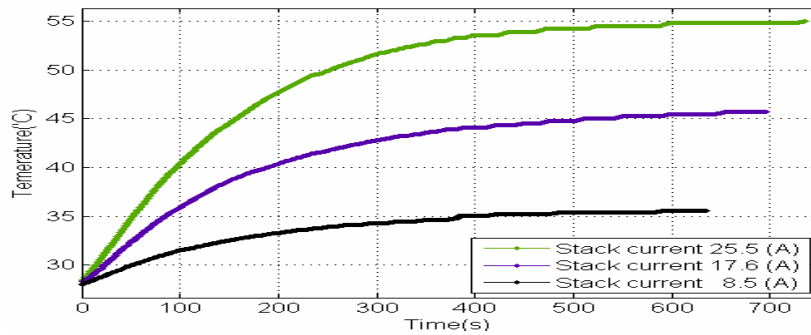


Fig. IV-14 : profil de temperature en fonction du courant [117]

IV.4.3. Système de la résistance interne [117]

La charge est ajustée pour obtenir différentes tensions de sortie du module. En considérant I_{fc} le courant de sortie du module et V_L en tant que la tension de sortie du module de puissance quand une charge est connectée ; R_{int} peut être calculée par :

$$R_{int} = \frac{(V_0 - V_L)}{I_{fc}} \quad (IV.29)$$

Les caractéristiques de sortie du module NexaTM à des températures différentes de la pile ont été examinées. La relation entre la résistance interne R_{int} équivalente et le courant de sortie du module a été enregistrée et illustré sur la Fig. IV-15

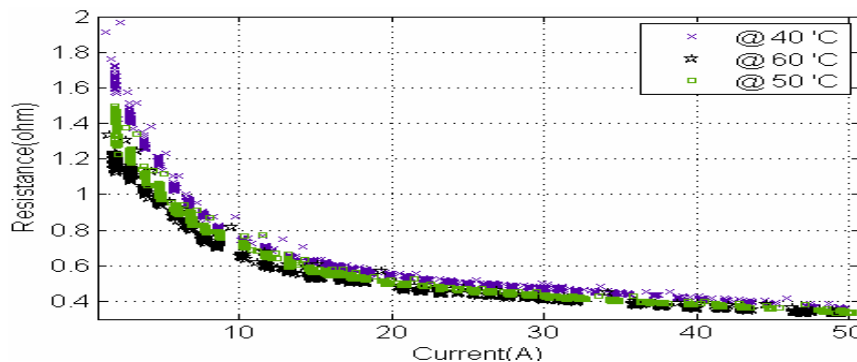


Fig. IV-15 : La relation entre R_{int} et le courant du système [117]

IV.4.4. Description du modèle dynamique de la température et de la résistance interne

IV.4.4.1. La dynamique de la temperature

En utilisant une technique d'ajustement de courbe avec les données expérimentales de la Fig. IV-13, la caractéristique dynamique de la variation de température peut être approximé par (IV.30), (IV.31) et (IV.32) [117]

$$T(t) = T_0 + (T_{final} - T_0) \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (IV.30)$$

La constante de temps peut être exprimé en tant que:

$$\tau = p_1 \times I_{fc}^2 + p_2 \times I_{fc} + p_3 \quad (IV.31)$$

Et T_{final} est la température finale de l'empilement de piles à combustible (C°) qui peut être exprimée comme suit:

$$T_{final} = p_4 \times I_{fc} + I_{fc} \quad (IV.32)$$

I_{fc} est le courant de pile (A),

T_0 est la température ambiante = 27 (C°),

$p_1 = -0.03802$, $p_2 = 0.5095$, $p_3 = 172.6$, $p_4 = 1.1$, $p_5 = 27.56$, sont les paramètres empiriques pour ce module particulier de puissance à différents courants de la pile (8.5, 17.6 et 25.5 A).

La température de la pile à combustible est donnée par la Fig. IV-16, pour un profil de courant donné en Fig. IV-26. La température dans la pile augmente avec l'augmentation du courant et diminue pour la diminution du courant.

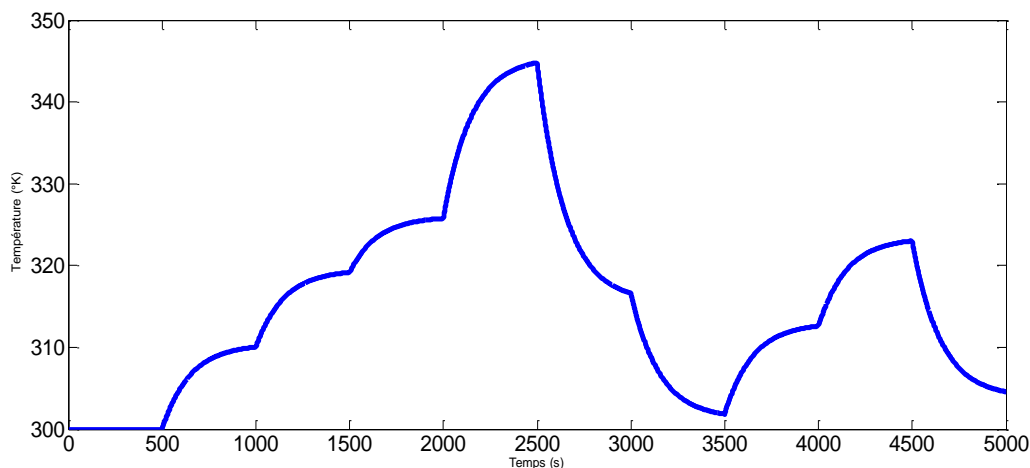


Fig. IV-16: Température du stack pile à combustible après application du courant

IV.4.4.2. La dynamique de la résistance interne

Les caractéristiques du module de charge sont étudiées à des températures différentes de la pile. Sur la base des résultats expérimentaux comme est montré sur la Fig. IV.15 la résistance interne équivalente de module de puissance peut être décrit par [117]:

$$R_{int} = f_a(T) + f_b(T) \times \exp(-f_c(T) \times I_{fc}) - f_d(T) \times \log(I_{fc}) \quad (IV.33)$$

R_{int} est la résistance équivalente interne, et $f_*(T)$ est une fonction empirique qui pourrait être représenté sous la forme :

$$f_*(T) = P_{1*}T^2 + p_{2*}T + p_{3*} \quad (IV.34)$$

Pour parvenir à une représentation assez précise, les valeurs suivantes ont été sélectionnées Tab. IV-2.

	A	B	C	D
P1	-0.00036	0.001358	2.65E-5	0.000128
P2	0.02358	-0.1579	0.006845	-0.01002
P3	0.6978	5.23	0.4699	0.0213

Tab. IV-2 : Coefficients empiriques du modèle proposé [117]

Pour le même profil du courant Fig. IV-25, la résistance interne de la pile à combustible est représentée par la Fig. IV-17. Contrairement à la température, la résistance interne dans la pile est inversement proportionnelle aux variations du courant de la pile.

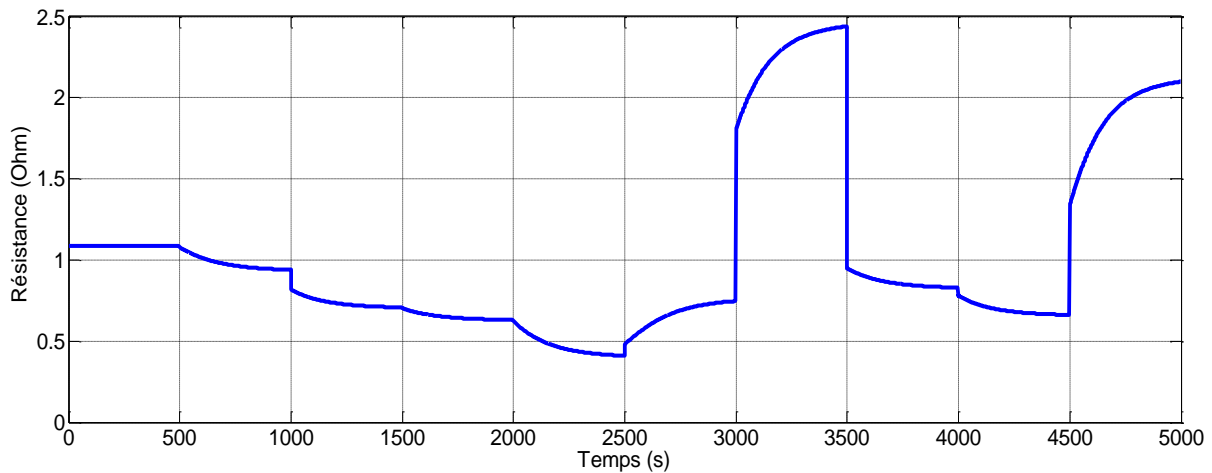


Fig. IV-17 : La résistance interne du stack pile à combustible après application du courant

IV.5. Modèle dynamique du stack PàC

IV.5.1. Dynamique de transfert des réactifs

En considérant que le débit molaire d'un gaz à travers la vanne est proportionnelle à sa pression partielle à l'intérieur du canal, il peut être exprimé comme suit [119]:

$$\frac{q_{H_2}}{p_{H_2}} = \frac{K_{an}}{\sqrt{M_{H_2}}} = K_{H_2} \quad (IV.35)$$

$$\frac{q_{O_2}}{p_{O_2}} = \frac{K_{cath}}{\sqrt{M_{O_2}}} = K_{O_2} \quad (IV.36)$$

Où :

q_{H_2} , q_{O_2} sont les flux molaires de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, à travers la vanne d'anode (kmol.s⁻¹);

p_{H_2} , p_{O_2} sont les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène (atm), respectivement;

K_{H_2} , K_{O_2} sont les constantes molaires (kmol.(atm.s)⁻¹) des valves pour l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement.

Pour l'hydrogène, la dérivée de la pression partielle peut être exprimée comme suit [114] [115] :

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{RT}{V_{an}} (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^{out} - q_{H_2}^r) \quad (IV.37)$$

Où :

R est la constante universelle des gaz (1 atm (kmol K)⁻¹) ;

T est la température absolue (K),

Van est le volume de l'anode,

Le débit molaire d'hydrogène consommé est donné par :

$$q_{H_2}^r = \frac{N}{2F} I_{fc} = 2K_r I_{fc} \quad \text{Et} \quad K_r = \frac{N}{4F} \quad (IV.38)$$

Reprenant les équations (IV.35) et (IV.38) pour l'équation (IV.37) qui devient :

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{RT}{V_{an}} (q_{H_2}^{in} - P_{H_2} \cdot K_{H_2} - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (IV.39)$$

En utilisant la transformée de Laplace l'équation (IV.39) devient :

$$\left(S \cdot P_{H_2} + P_{H_2} \cdot K_{H_2} \cdot \frac{RT}{V_{an}} \right) = \frac{RT}{V_{an}} (q_{H_2}^{in} - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (IV.40)$$

D'où :

$$P_{H_2} \left(S + K_{H_2} \cdot \frac{RT}{V_{an}} \right) = \frac{RT}{V_{an}} (q_{H_2}^{in} - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (IV.41)$$

Donc on peut déduire P_{H_2} par :

$$P_{H_2} = \frac{RT/V_{an}}{S + K_{H_2} \cdot \frac{RT}{V_{an}}} (q_{H_2}^{in} - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (IV.42)$$

Notons que : $\tau_{H_2} = \frac{V_{an}}{K_{H_2} RT}$ l'équation (IV.41) devient définitivement :

$$P_{H_2} = \frac{1/K_{H_2}}{1 + \tau_{H_2} S} (q_{H_2}^{in} - 2K_r \cdot I_{fc}) \quad (IV.43)$$

De la même façon pour le coté cathode, la pression partielle d'oxygène peut être exprimée par :

$$P_{O_2} = \frac{1/K_{O_2}}{1 + \tau_{O_2} S} (q_{O_2}^{in} - K_r \cdot I_{fc}) \quad (IV.44)$$

A partir des équations (IV.43) et (IV.44), on construit le modèle dynamique de transfert des réactifs en Fig. IV-18.

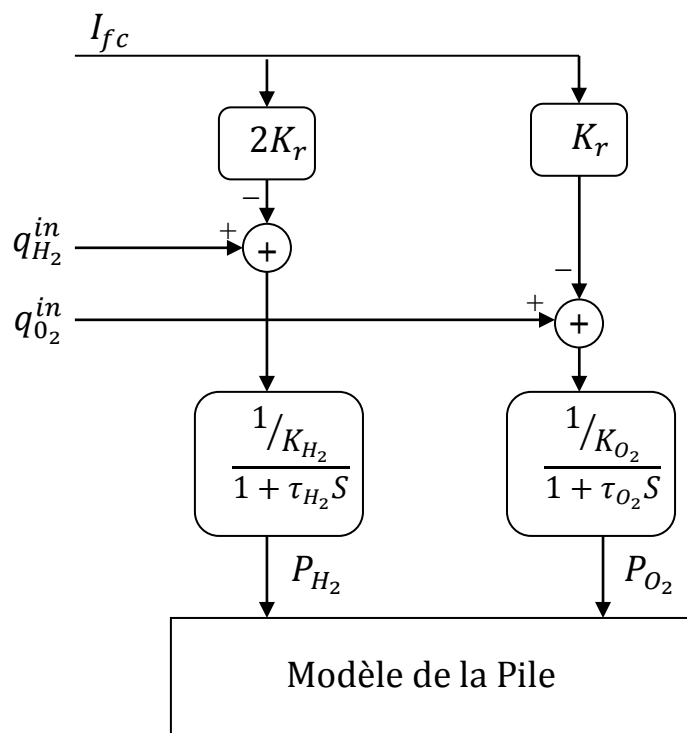


Fig. IV-18 : *Modèle dynamique de transfert de réactifs de la PEM*

IV.5.2. Phénomène de double couche

La tension d'activation (V_{act}) et la tension de concentration (V_{con}) chutes de tension dans le circuit équivalent de la PEMFC sont affectées par un retard en raison de la capacité C en parallèle. Cet aspect est extrêmement important dans l'analyse de la dynamique de la cellule. L'interface entre l'électrode et d'électrolyte fait stocker des charges électriques et de l'énergie, elle se comporte comme un condensateur. Cet effet provoque un retard de dissipation des charges électriques à l'interface électrode/électrolyte. Ainsi, par une augmentation du courant dans la cellule il y a un retard pour que la tension diminue et de même pour une diminution du courant, la tension fait un retard pour augmenter. La chute ohmique (V_{ohmic}) ne soit pas affectée par ce retard.

Le condensateur affecte la dynamique de la cellule, qui est représenté dans le circuit électrique équivalent de la Fig. IV-19 et correspond au phénomène connu sous le nom " double couche".

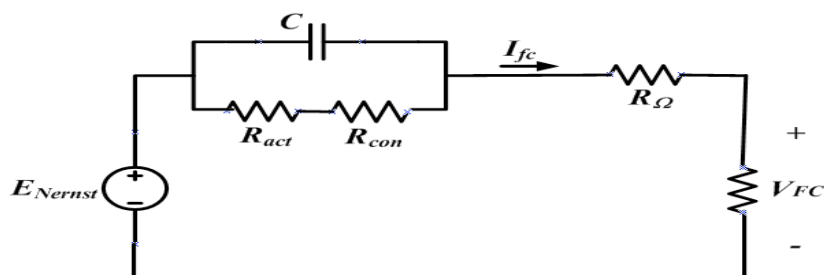


Fig. IV-19 : Schéma équivalent d'une PEM avec prise en compte du phénomène de double couche

La simulation de ce phénomène a été réalisée sur le logiciel de circuits électriques Psim dont le schéma électrique est donné en Fig. IV-20.

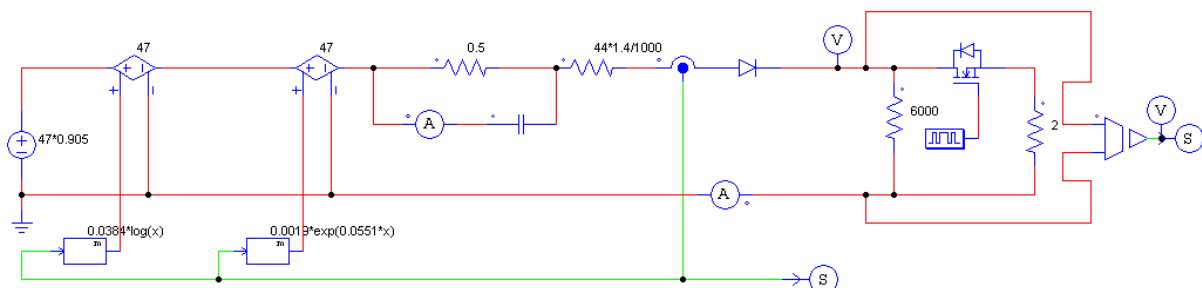


Fig. IV-20 : Circuit électrique équivalent d'une pile PEM pour simuler le phénomène de double couche avec une charge variable sur Psim

Les résultats de simulation sont donnés par la Fig. IV-21, qui fait montrer l'effet dynamique de la pile à combustible. Tandis que, la Fig. IV-22 montre cet effet à la diminution du courant et la Fig. IV-23 le montre quant le courant augmente.

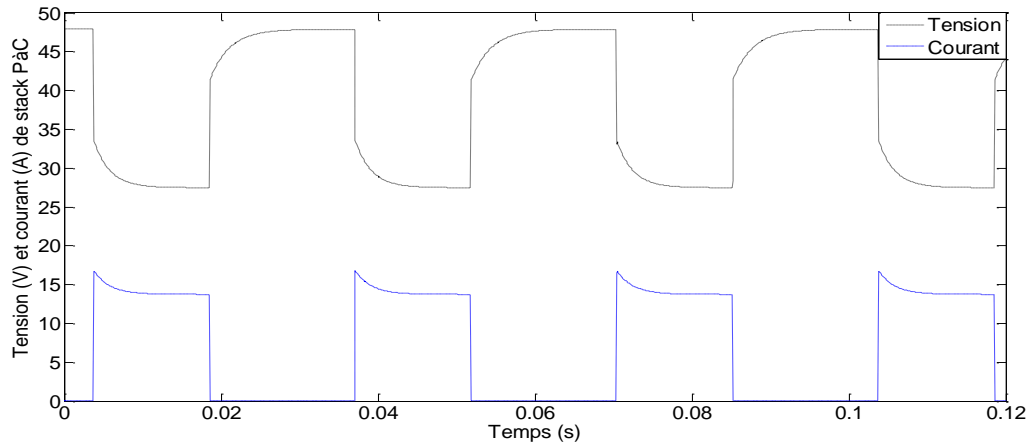


Fig. IV-21 : Effets du phénomène de double couche sur la tension et courant de stack PàC

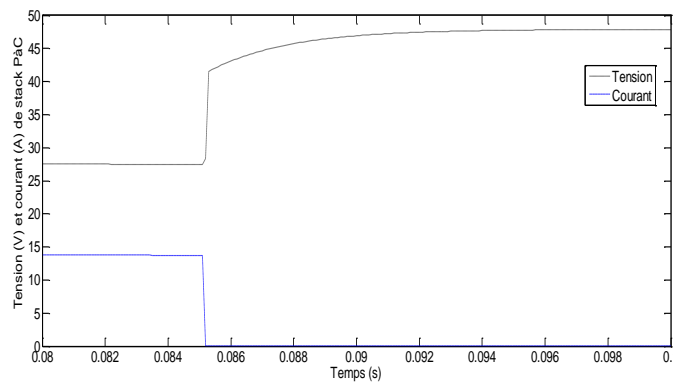


Fig. IV-22 : Effets du phénomène de double couche sur la tension et le courant de stack PàC quant la résistance de la charge passe de 2 Ohm à 600 Ohm

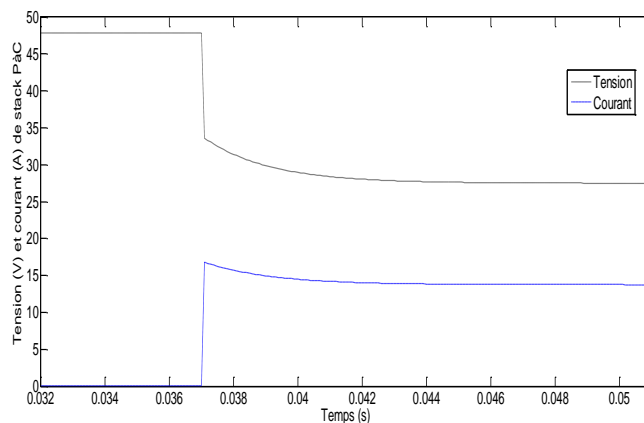


Fig. IV-23 : Effets du phénomène de double couche sur la tension et le courant de stack PàC quant la résistance de la charge passe de 600 Ohm à 2 Ohm

IV.5.3. Présentation et simulation du modèle dynamique globale de la pile à combustible PEM

Le modèle dynamique globale de la pile Fig. IV-24 est obtenu par la prise en compte de tous les phénomènes déjà présentés au-dessus : variation de la température et de la résistance interne de la PAC, phénomène de double couche et le transfert des réactifs (hydrogène et oxygène).

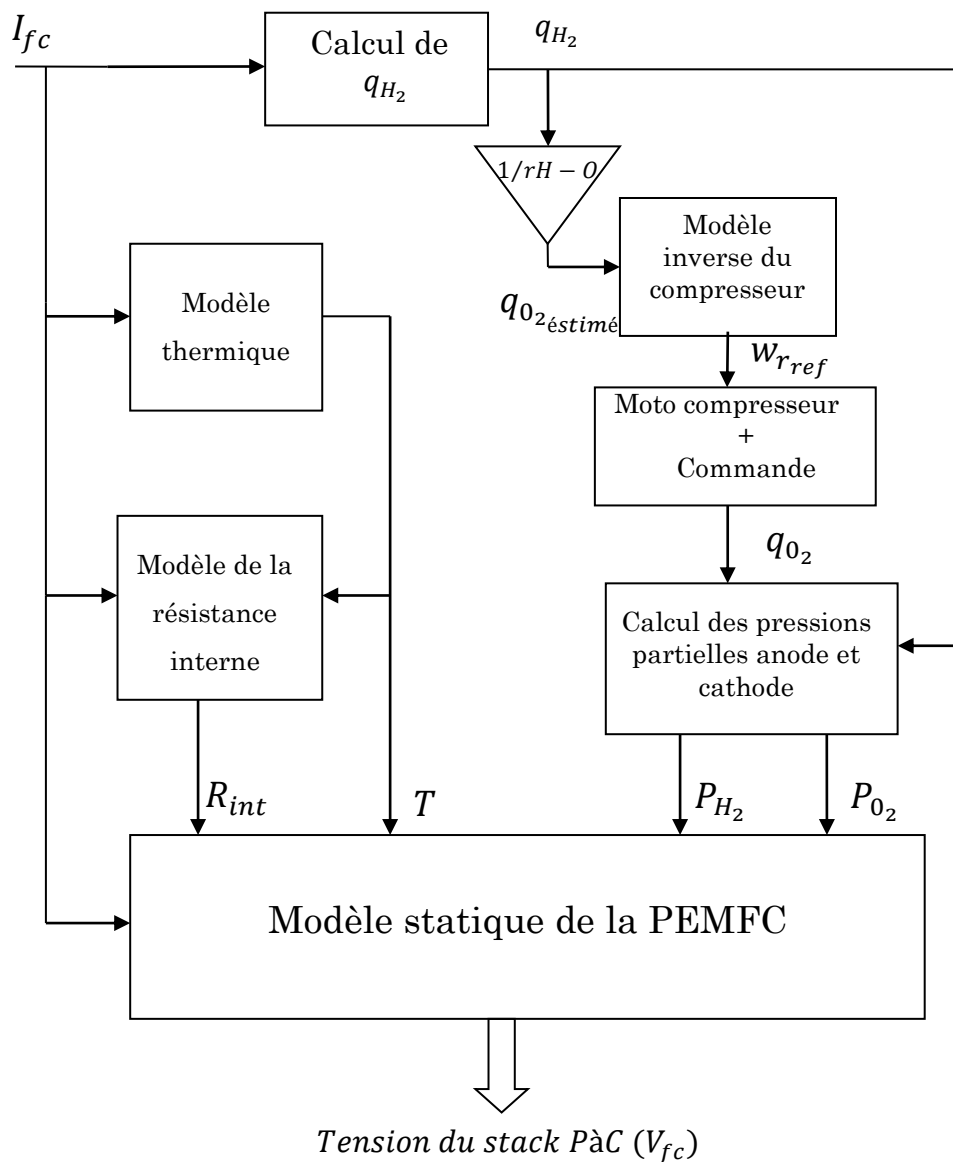


Fig. IV-24 : Schéma bloc du modèle dynamique global de la pile à combustible PEM

Un modèle inverse du compresseur, tabulé en Fig. IV-25 [48], est positionné en amont du moto compresseur, il permet de donner la vitesse de référence $w_{r_{ref}}$ à laquelle la MSAP tournera pour que le compresseur donne le débit d'oxygène q_{O_2} nécessaire au bon fonctionnement de la PAC. Le débit d'oxygène est donné au préalable par la division d'hydrogène par une ration de débit hydrogène-oxygène ($rH - O$) [116].

Le modèle statique de la PEMFC pour le calcul de la tension V_{fc} est donné par l'équation suivante :

$$V_{fc} = N \cdot [E - b \times \ln(I_{fc}) - R_{int} \cdot I_{fc} - m \cdot \exp(n \cdot I_{fc})] \quad (IV.45)$$

Avec ; E la tension liée à la réaction d'énergie libre est donné par formule suivante :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \log [P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}] \quad (IV.45)$$

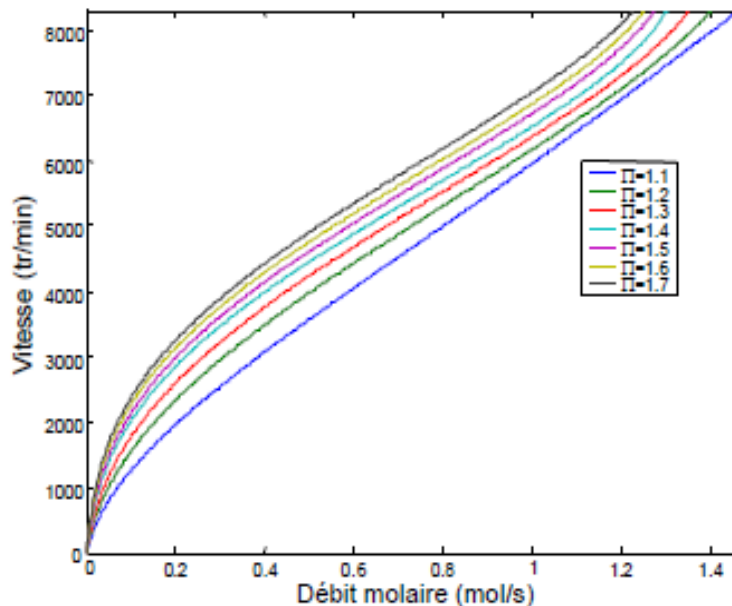


Fig. IV-25 : Modèle inverse du compresseur pour différents taux de compression [48]

La simulation a été réalisée avec le logiciel Matlab/Simulink dont les paramètres physiques sont donnés en tableau Tab. IV-3, avec un profil de courant variable en échelon illustré par la Fig. IV-26 ci-après.

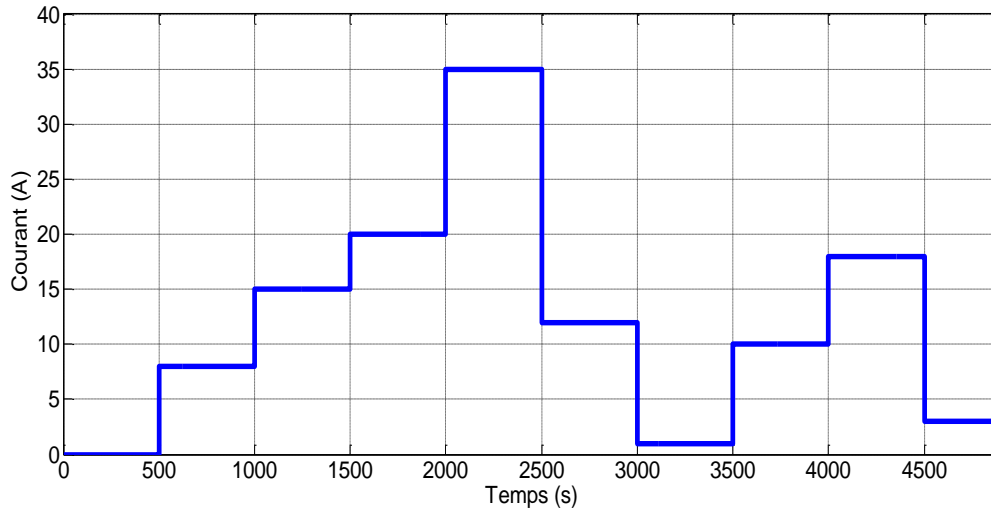


Fig. IV-26 : Profil de courant du stack pile à combustible

Constante de Farady (F)	96484600 [C/Kmol]
Constante de temps d'hydrogène (τ_{H_2})	3.37 [s]
Constante de vanne d'hydrogène (K_{H_2})	4.22×10^{-5} [Kmol/(s atm)]
Ration d'hydrogène-oxygène ($rH - O$)	1.168
La constante $K_r = \frac{N}{4F}$	2.2802×10^{-7} [Kmol/(s A)]
Nombre de cellule (N)	47
Constante de temps d'oxygène (τ_{O_2})	6.74 [s]
Constante de vanne d'oxygène (K_{O_2})	2.11×10^{-5} [Kmol/(s atm)]

Tab. IV-3 : Paramètre du modèle de la PEMFC [118]

Pour voir l'effet des phénomènes dynamiques sur la tension de sortie de la PàC, on a tracé la réponse dynamique et statique pour un courant variable par échelon de la tension de la PàC V_{fc} sur la même courbe Fig. IV-27. On peut remarquer sur cette courbe que l'effet des

phénomènes dynamiques sur la tension de sortie de la PEMFC est important pour des grands courants de charge.

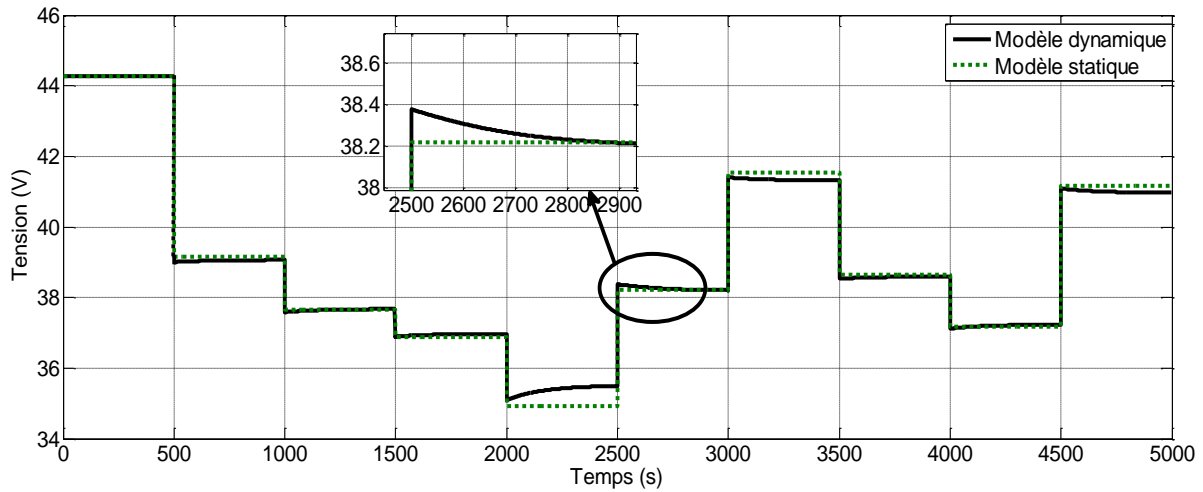


Fig. IV-27 : Comparaison entre les réponses statique et dynamique de tension de stack PàC au courant de charge

IV.6. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la modélisation dynamique de la pile à combustible de type PEM (PEMFC). Cette modélisation est liée à plusieurs phénomènes physico-chimiques et même thermique complexe qui rendent son élaboration difficile.

On a pu aussi, donner la variation de la température et de la résistance interne d'un module de puissance PEM Nexa™ [117]. Cette variation de ces deux phénomènes est la plus significative dans la caractéristique dynamique de sortie de la pile à combustible.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire consiste à la étude et à la modélisation d'une pile à combustible de type PEMFC.

Dans la première partie on a exposé les principales sources d'électricité à base des énergies renouvelables, ceci nous a mené à parler sur les techniques existantes pour leurs stockages. Stocker l'énergie électrique sous une autre forme permet de parer aux problèmes d'intermittence liés aux filières d'énergie renouvelable. Dans tout ça l'hydrogène parait comme vecteur énergétique à grande avenir. Convertir l'hydrogène essentiellement en énergie électrique nécessite l'utilisation d'une pile à combustible ou aussi dite pile à hydrogène.

Ils existent plusieurs types de pile à combustible qui sont classées généralement par leurs types de combustibles et leurs températures de fonctionnement. Dans la deuxième partie on a exposé les principaux types de pile à combustible, où on a opté pour le type PEMFC.

Pour comprendre ce type on a fait recours, premièrement, à des modèles statiques où, on a étudié trois types plus connus à savoir le modèle d'Amphlett, le modèle de Larminie-Dicks et le modèle de Chamberlin-Kim. Comme se sont des modèles électriques ça nous a permet de les simuler sous Matlab/Simulink et a ajouté une simulation par Psim pour le modèle de Chamberlin-Kim. Le modèle d'Amphlett peut être considéré comme le plus complexe mais est le plus précis, de l'autre coté le modèle de ChamberlinKim est le plus simple donc il convient fortement pour les applications dans des modèles industrielles. Ce derniers modèle on l'a appliqué, dans la dernière partie de ce mémoire, pour un système dynamique dont on a pris compte des variations de la température, de la résistance de la membrane, de l'effet de double couche et dynamique des gaz alimentant les partie cathodique et anodique de la PEMFC.

Les résultats de simulation nous on permet de comparer la réponse dynamique de la PEMFC avec celle statique pour un courant de profil imposé.

Perspectives

Les perspectives qu'on peut envisager comme suites à notre travail se traduisent par:

Dans ce travail on s'est limité à une étude théorique et à des résultats de simulation. Il serait donc intéressant de tester, sur un banc expérimental, un modèle de pile à combustible de type PEM, et étudier l'interaction pile à combustible convertisseur.

Bibliographie

- [1] Observ'ER, « *La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde* », Collection chiffres et statistiques, Onzième inventaire, Edition 2009.
- [2] H. Ben Ahmed, B. Multon, G. Robin, et O. Gergaud, « *Consommation d'énergie et ressources énergétiques* », Techniques de l'Ingénieur, traité D3900, 2003.
- [3] B. Multon, « *Production d'énergies électrique par sources renouvelables* », Techniques de l'Ingénieur, traité D4005, 2003.
- [4] Observatoire européen LEADER/AEIDL « *Sources d'énergies renouvelables, source de développement durable* », 1999.
- [5] Commission Européenne, Communication de la Commission, « *Énergie pour l'avenir : Les sources d'énergies renouvelables* », Livre Blanc établissant une stratégie et un plan d'action communautaires, 1997.
- [6] G. Cagnet, P. Hesto, J.L. Houzelot, C. Rombaut, J. Taine, et B. Tamain, « *L'énergie au XXIème siècle* », une réflexion prospective, Ministère Délégué Recherche et Nouvelles Technologies, 2004.
- [7] Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, « *Les grands barrages hydroélectriques* », Publication DRIRE Limousin, 2009.
- [8] Association Pour le Développement d'Haïti, « *Nouvelle directive pour l'électricité à la Colline* », 2004.
- [9] ENERGIE 21 Centre France, « *L'éolien, énergie du futur* », 2008.
- [10] EDF, Direction Participations & Activités Nouvelles, « *La biomasse : production d'électricité* », 2006.
- [11] Rapport du BRGM, « *Usine géothermique de Bouillante* », 2006.
- [12] Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer, « *Le Livre Bleu des engagements du Grenelle de la Mer* », 2009.
- [13] G.O. Cimuca, « *Système inertiel de stockage d'énergie associé à des générateurs éoliens* », thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre Lille, soutenue 2005.
- [14] F. Beaurain, « *Stockage d'énergie. Les technologies, les applications et les possibilités à la Réunion* », rapport de l'ARER, 2006.
- [15] R. Benchrifa, A. Bennouna, et D. Zejli, « *Rôle de l'hydrogène dans le stockage de l'électricité à base des énergies renouvelables* », conférence 2IWH 2007, 27-29 Octobre 2007, Ghardaïa (Algérie).

Bibliographie

- [16] B. Multon et J. Ruer, « *Stocker l'électricité : Oui c'est indispensable, et c'est possible ! Pourquoi, où, comment* », publication de l'ECRIN en contribution au débat national sur l'énergie, 2003.
- [17] H. Ibrahim, A. Ilinca, et J. Perron, « *Energy storage systems – Characteristics and comparaisons* », Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, 1221 – 1250, 2008.
- [18] C. Ferlat, « *Le stockage hydraulique gravitaire et la production hydroélectrique sur les pentes réunionnaises – Etude du stockage de l'énergie photovoltaïque* », étude de l'ARER, septembre 2009.
- [19] C. Bataille, et C. Birraux, « *Les nouvelles technologies de l'énergie et la séquestration du dioxyde de carbone : Aspects scientifiques et techniques* », rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2006.
- [20] P. Lucchese, « *Hydrogène : Production Transport et distribution* », Présentation du CEA, EER Frejus 2008.
- [21] P. Hollmuller, B. Lachal, F. Romerio, W. Weber et J.M. Zraggen, « *L'hydrogène, futur vecteur énergétique* », Actes de la 15ème journée du Cuepe, Colloque du cycle de formation du Cuepe 2004-2005, mai 2005.
- [22] Rapport de la Commission Européenne, « *Hydrogène et piles à combustibles – Une vision pour notre avenir* », 2003.
- [23] T. Alleau, et T. Haessing, « *L'hydrogène, énergie du futur ?* », ISBN : 978-2-86883-990-9, 2007.
- [24] P. Malbrunot et T. Bose, « *L'hydrogène, pour relever le défi énergétique du XXIème siècle* », ISBN : 2742006397, publié en 2007.
- [25] J.M. Agator, J. Chéron, C. Ngô, et G. Trap, « *Hydrogène : énergie de demain ?* », ISBN : 2916097074, publié en 2008.
- [26] Rapport du CEA, « *De l'hydrogène à la production d'énergie* », ISSN 1637-5408.tel-00591013
- [22 :46] AFH2, Mémerton de l'hydrogène, « *Stockage de l'hydrogène dans les solides* », 2007.
- [27] Marbán G. et Valdés-Solís T. « *Towards the hydrogen economy ?* », *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(2):1625–1637, 2007.
- [28] *World Energy Technology Outlook 2050*. Eur 22038, 2006.
- [29] Guyton de MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLLET et de FOURCROY : *MC' thode de nomenclature chimique*. 1787. <http://www.cnrtl.fr/definition/hydrogene>. [Consulté en octobre 2015].
- [30] Alleau T. « *Pourquoi l'hydrogène ?* » *In Pollutec, Paris*, 30 novembre 2005.

Bibliographie

- [31] <http://www.iea.org/textbase/papers/2006/hydrogen.pdf>. [Consulté en octobre 2015].
- [32] Zuttel A. : Materials for hydrogen storage. *Mater. Today*, 6:24–33, 2003.
- [33] Crivello J.C. « *Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke* ». Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2005.
- [34] Mori D. et Hirose K. « Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles ». In *Proceedings World Hydrogen Technologies Convention*, 2007.
- [35] LEMTA NANCY, LCMTR THIAIS et LMARC BESANCON : *Projet SOLHY « Analyse et développement d'une SOLution HYbride combinant les voies solide et gazeuse pour le stockage d'hydrogène »*. Action concertée énergie CNRS - Ministère de la Recherche, 2006.
- [36] http://www.ieahia.org/pdfs/Hydrogen_Gaps_and_Priorities.pdf. [Consulté en octobre 2015].
- [37] <http://www.periodni.com/fr>. [Consulté en octobre 2015].
- [38] G. Bourbonneux, « *Production d'hydrogène* », Le Raffinage du Pétrole, T3 Procédés de transformation, (1998) 463-515
- [39] A. Roy, S. Watson, D. Infield, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1964-1979.
- [40] J. Leybro, J. Duhamet, D. Ode, N. Pons, P. Dehaut, M.I Boidron, M. Helie, *International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems (GLOBAL - 2007) 09/09/2007 - 13/09/2007 Boise Etats-unis*.
- [41] Source : <http://www-dsv.cea.fr/themes-de-recherche/biotechnologies/biohydrogene-nouvelles-technologies-de-l-energie/production-d-hydrogene-parles-organismes-photosynthetiques> [Consulté en octobre 2015].
- [42] T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 786-796 119 M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo, *App Catalysis A : General*, 314 (2006) 179-183
- [43] T. Peng, D. Ke, P. Cai, K. Dai, L. Ma, L. Zan, *J of Power Sources*, 180 (2008) 498-505
- [44] J. S. Jang, D. J. Ham, N. Lakshminarasimhan, W. Choi, J. S. Lee, *App Catalysis A : General*, In Press
- [45] G. Claudet, *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3.3.1, AFH2.
- [47] M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo, *App Catalysis A : General*, 314 (2006) 179-183
- [46] AFH2, Mémenton de l'hydrogène, « *Stockage de l'hydrogène dans les solides* », 2007.

Bibliographie

- [48] J. LACHAIZE, « Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction ». Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [49] C. DARRAS, « Modélisation de systèmes hybrides Photovoltaïque/ Hydrogène : Applications site isolé, micro-réseau, et connexion au réseau électrique dans le cadre du projet PEPITE (ANR PAN-H) ». Thèse de doctorat, université de Corse, 2010.
- [50] INERIS, « Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés », rapport d'étude N° DRA-08-95313-07833B, juin 2008.
- [51] G. Gondor, « Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir ». Mechanics of materials. Université de Franche-Comté, 2008.
- [52] W. Friede, « Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible de type PEM ». Thèse INPL, Nancy, 28 août 2003.
- [53] H. Oman, « Fuel cells for personal electricity ». Aerospace and Electronic Systems Magazine, IEEE, vol. 15, n° 9, septembre 2000, pp.43-45.
- [54] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, « piles à combustible ». Technique de l'Ingénieur, D 3 340-1/28.
- [55] A moins de 1000 €/kW, les piles à combustibles stationnaires ont un réel avenir. REE n° 2, février 2002, pp. 8-9.
- [56] Fuel Cell Handbook EG&G Technical Services, Inc., 6ème édition, novembre 2002.
- [57] K. Rajashekara, « Propulsion system strategies for fuel cell vehicles ». SAE Technical paper series.
- [58] E. Santi, D. Franzoni, A. Monti, D. Patterson, F. Ponci, N. Barry, « A fuel cell based domestic uninterruptible power supply ». Applied Power Electronics Conference, APEC'02, 2002, vol. 1, pp. 605-613.
- [59] G. K. Andersen, C. Klumpner, S. B. Kjaer, F. Blaabjerg, « A new green power inverter for fuel cell ». Power Electronics Specialists Conference, PESC'02, 2002, vol. 2, pp. 727-733.
- [60] K. W. E. Cheng, D. Sutanto, Y. L. Ho, K. K. Law Exploring, « the power conditioning system for fuel cell ». Power Electronics Specialists Conference, PESC'01, 2001, vol. 4, pp. 2197-2202.
- [61] Les piles basses températures PEMFC CLEFS CEA N°44 - hiver 2000-2001
- [62] T. Alleau Mémento de l'hydrogène : La pile PEMFC AFH2 - FICHE 5.2.2 - 2003
- [63] Electrochemistry Encyclopedia <http://electrochem.cwru.edu/> [Consulté en juin 2015].

Bibliographie

- [64] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir Techniques de l'Ingénieur : Piles à combustible 2001 – Ref : D 3 340
- [65] L. Gerbaux, « Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [66] R. Mosdale, « Etude et développement d'une pile à combustible hydrogène/oxygène en technologie électrolyte polymère solide ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [67] B. M. Eaton, « One dimensionnal transient model of heat, mass and charge transfer in a proton exchange membrane », Master thesis, Virginia Polytechnic and State University, 2001.
- [68] A. A. NGUYEN, « Modélisation Dynamique Du 'Cœur' de la pile à combustible de type PEM », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, juillet 2010.
- [69] G. Fontès, « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, septembre 2005.
- [70] A. LACHICHI, « Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant - Application aux convertisseurs pour pile à combustible », thèse de doctorat, université de Franche-Comté, novembre 2005
- [71] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman et M. G. Klett, Fuel Cell Handbook, Parsons Corporation, USA, 4e édition, 1998.
- [72] J. Larminie et A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Wiley, 2000.
- [73] P.-W. Atkins et J. de Paula, Chimie Physique, De Boeck, 2004.
- [74] D. Yu et S. Yuvarajan, « Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells », Journal of Power Sources, vol. 142, pp. 238–242, 2005.
- [75] T. Mennola, « Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells », Thesis for the degree of licentiate of technology, Helsinki University of Technology, 2000.
- [76] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley et P. R. Roberge, « Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a pem fuel cell », Journal of Power Sources, vol. 86, pp. 173–180, 2000.
- [77] M. Mikkola, « Experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks », Master thesis, Helsinki University of Technology, 2000.
- [78] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained (Wiley, New York, 2003).
- [79] A. Saadi, M. Becherif, A. Aboubou, and M. Ayad. « Comparison of proton exchange membrane fuel cell static models ». Renewable Energy, Vol. 56, pp. 64_71, 2013.

Bibliographie

- [80] J. Amphlett, R. Baumert, R. Mann, B. Peppley, P. Roberge, and A. Rodrigues. « Parametric modelling of the performance of a 5-kW protonexchange membrane fuel cell stack ». *Journal of Power Sources*, Vol. 49, No. 1-3, pp. 349_356, 1994. *Proceedings of the Third Grove Fuel Cell Symposium The Science, Engineering and Practice of Fuel Cells*.
- [81] J. Amphlett, R. Baumert, R. Mann, B. Peppley, and P. Roberge. « Performance modeling of the Ballard-Mark-IV solid polymer electrolyte fuel cell, I. Mechanistic model development ». *Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 1, pp. 1_8, 1995.
- [82] J. Kim, L. Seong, S. Supramaniam, and C. Chamberlin. « Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation ». *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 8, pp. 2670_2674, 1995.
- [83] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley, and P. R. Roberge. « Development and application of a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell ». *Journal of Power Sources*, Vol. 86, No. 1-2, pp. 173_180, 2000.
- [84] I. Sadli. « Modélisation par Impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance ». PhD thesis, institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2006.
- [85] J. Larminie and A. Dicks. « Fuel Cell Systems Explained ». John Wiley Sons 2003.
- [86] D. CANDUSSO, « Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, novembre 2002.
- [87] A. SAADI, « Modélisation et commande du circuit d'air d'une pile à combustible PEMFC », thèse de doctorat, université de Biskra, décembre 2014.
- [88] J. Bonal Techniques de l'Ingénieur : Entraînement à vitesse variable des machines à compression de fluide 2002 – Ref : D 5 300
- [89] T. Destoop Techniques de l'Ingénieur : Compresseurs volumétriques 1989 – Ref : D 3 340
- [90] L. Martin Techniques de l'Ingénieur : Pompes et moteurs 1999 – Ref : BM 6 031
- [91] VARAIX corporation Compressor efficiency definitions : Evaluation of vairex air system technology for automotive fuel cell power systems (fcps) www.vairex.com
- [92] Programme PSA du 4ème PCRD - 1996-2001 Avec les partenaires (Air Liquide, CEA, DeNora, Renault et Solvay)
- [93] N. Choug, « Etude de la robustesse des contrôleurs flous d'une machine synchrone à aimants permanents avec pilotage vectoriel », Mémoire de Magister, Université de Batna, 2011.
- [94] P. Pillay, R. Krishnan, « Modeling of permanent magnet motor drive », *IEEE transactions on industrial electronics*, Vol. 35, N°. 4, November, 1988.

Bibliographie

- [95] P. Pillay, R. Krishnan, « Modeling, simulation and analysis of permanent magnet motors drives », IEEE Transaction on industry applications., Vol. 25, No. 2, pp.265-273, March/April, 1989.
- [96] S. Carriere, « Synthèse croisée de régulateurs et d'observateurs pour le contrôle robuste de la machine synchrone ». Thèse Doctorat, Université de Toulouse, 28 Mai 2010.
- [97] S. Morimoto, Y. Takida, T. Hirasa, « Current phase control methods for permanent magnet synchronous motors ». IEEE Transactions on Power Electronics , Vol. 5, N°. 2, pp. 133-139, 1990.
- [98] T. H. Liu, C. M. Young, C. H. Liu, « Microprocessor based controller design and simulation for a permanent magnet synchronous motor drive », IEEE Transaction on industry applications, Vol. 5, N°. 4, pp.516-523 November, 1988.
- [99] T. Toudja, « Commande non linéaire robuste D'un moteur synchrone à aimant permanent », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 09 Février 2008.
- [100] G.Grellet,G.Clerc, « Actionneur Electriques, Principes, Modèles, commande », Eyrolles, 1997.
- [101] K. Nabti, « Stratégies de commande et techniques intelligentes appliquées aux machines de type synchrone », Thèse de Doctorat en sciences, Université de Mentouri de Constantine, 2010.
- [102] A. Nait Seghir, « Contribution à la commande adaptative et neuronale d'une machine synchrone à aimants permanents », Thèse de Doctorat d'Etat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 16 Décembre 2007.
- [103] A. Benbrahim, « Commande prédictive généralisée d'une machine synchrone à aimants permanents », Mémoire de Magister, Université de Batna, 18 Juin 2009.
- [104] A. Boumediene, « Recherche et développement de nouvelles approches de commandes d'une machine synchrone autopilotée alimentée en tension », Thèse de Doctorat d'Etat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 15 Décembre 2007
- [105] N. Bettar « Etude et modélisation d'une pile a combustible de type PEM », Mémoire de Magister de l'université A. MIRA Bejaia, Algérie, 2008.
- [106] H. Abdellaoui, « Etude expérimentale de la position rotorique d'un moteur synchrone à aimants permanents par variables électriques », Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.
- [107] A. Tlemçani, « Contribution à l'application des commandes adaptatives par les systèmes flous à une machine synchrone à aimants permanents alimentée par un convertisseur multicellulaire série », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 03 Juillet 2007.

Bibliographie

- [108] A. Azaiz, Y. Ramdani, A. Meroufel, « design of controllers ensuring the regulation of currents of the decoupled field orientation control applied to a pms motor », *Journal of Electrical Engineering*, Vol 8, N°1, 2008.
- [109] B. Nahid Mobarakeh, « Commande vectorielle sans capteur mécanique des machines synchrones a aimants : méthodes, convergence, robustesse, identification "en ligne" des paramètres », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 21 décembre 2001.
- [110] K. Khaldi, « Diagnostic et commande d'une machine synchrone à aimants permanents », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 01 Février 2006.
- [111] M.S. Merzoug, « Etude comparative des performances d'un DTC et d'un FOC d'une Machine synchrone à aimants permanents », Mémoire de Magister, Université de Batna, 15 Décembre 2011.
- [112] H. Amrous, « Commandes adaptatives d'une machine synchrone a aimants permanents », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, Juillet 2009.
- [113] K. Benmansour, « Contributions à l'application des commandes robustes et intelligentes à une MSAP et de la théorie des systèmes dynamiques hybrides à un convertisseur », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 02 Juillet 2006.
- [114] J. Padull'es, G.W. Ault, J.R. McDonald, « An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation », *J. Power Sources* 86 (March 1/2) (2000) 495–500.
- [115] M.Y. El-Sharkh, A. Rahman, M.S. Alam, P.C. Byrne, A.A. Sakla, T.Thomas, « A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications », *J. Power Sources* 138 (November 1/2) (2004) 199–204.
- [116] M. Y. El-Sharkh, A. Rahman, M. S. Alam, P. C. Byrne, A. A. Sakla, and T. Thomas, « A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications », *J. Power Sources*, vol. 138, no. 1–2, pp. 199–204, Nov. 2004.
- [117] M. Soltani, and S. M. T. Bathaee, « A New Dynamic Model Considering Effects of Temperature, Pressure and Internal Resistance for PEM Fuel Cell Power Modules », DRPT2008 6-9 April 2008 Nanjing China.
- [118] M. Uzunoglu, *Member, IEEE*, and M. S. Alam, *Senior Member, IEEE*, « Dynamic Modeling, Design, and Simulation of a Combined PEM Fuel Cell and Ultracapacitor System for Stand-Alone Residential Applications », *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 21, no. 3, september 2006.
- [119] J. Padulles, G. W. Ault, and J. R. McDonald, « An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation », *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1–2, pp. 495–500, Mar. 2000.