

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

Département de Génie des Procédés

## **THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Chimie Industrielle

### **MODELISATION ET OPTIMISATION D'UN SYSTEME DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSEUR A MEMBRANE POUR ALIMENTER UNE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE POLYMERE SOLIDE.**

Présentée par :

**Brahim LAOUN**

Soutenue le 13 Octobre 2021 devant le jury d'examen composé de :

<b>D. TOUIL</b>	Professeur, Université Blida 1	Président
<b>M.S. AIT CHEIKH</b>	Professeur , ENP, Alger	Examineur
<b>R. RIHANI</b>	Professeur , USTHB, Alger	Examinatrice
<b>B. CHEKNANE</b>	Professeur , Université Blida 1	Examineur
<b>A. KHELLAF</b>	Directeur de recherche, CDER, Alger	Directeur de Thèse
<b>M.W. NACEUR</b>	Professeur, Université Blida 1	Co-Directeur

## ملخص

تكمن أصالة أطروحة دكتوراه في اقتراح تحليل فردي لسلسلة كاملة للتحليل الكهربائي للماء - جهاز تخزين الهيدروجين- خلايا الوقود للوصول إلى نهج جديد للتحسين باستخدام طريقة تحليل الحساسية الشاملة. من المنظور التكنولوجي ، فإن النظام ، في جوهره ، هو طريقة لتخزين الكهرباء ، وفي الواقع مع تكوين المحلل الكهربائي وخلية الوقود ، يقوم النظام بتوليد الطاقة عند الطلب ومع الآثار المترتبة على تخزين الهيدروجين هذا الحل مناسب للمناطق المعزولة غير المتصلة بشبكة الكهرباء. وبالإضافة إلى التأثير الإيكولوجي الإيجابي ، نحو الحد من انبعاثات الغازات الضارة ، من الممكن أن يحدث تأثير اجتماعي لتحسين نوعية حياة المواطنين المقيمين في المناطق القاحلة. في نهاية المطاف ، وضع وثيقة مرجعية لإشراك صناع القرار أو المستثمرين في مجال إنتاج الكهرباء بواسطة سلسلة خلايا الوقود الكهربائية.

## Résumé

L'originalité de ce travail de doctorat réside dans le fait de proposer une analyse individualisée de la chaîne électrolyseur-pile à combustible-stockage de l'hydrogène pour arriver à une nouvelle approche d'optimisation par la méthode d'analyse de sensibilité globale. D'un point de vue technologique, le système, intrinsèquement, est un procédé de stockage d'électricité, avec la configuration d'un électrolyseur et d'une pile à combustible le système génère de l'énergie à la demande et avec l'implications du stockage d'hydrogène ce système est une solution idéale pour les zones enclavées où les autres solutions d'électrification ne sont pas adéquates. Outre l'impact écologique positif, vers la réduction des émissions de gaz nocifs, un impact social vis-à-vis de l'amélioration de la qualité de vie des citoyens résidant dans les zones arides est envisageable. In fine, l'élaboration d'un document de référence pour engager les décideurs ou les investisseurs dans le domaine de production d'électricité par la chaîne pile à combustible-électrolyseur.

## Abstract

The novelty of this work lies in the fact of proposing an individualized analysis of the complete system of electrolysis-fuel cell-hydrogen storage that led to a new optimization approach using the global sensitivity analysis method. From a technological point of view, the system, intrinsically, is a method of storing electricity, and with the configuration of an electrolyser and a fuel cell, the system generates energy on demand and with the implications of hydrogen storage, this solution is adequate for off grid remote areas. In addition to the positive ecological impact, to solve climate change emergency, a social impact on the improvement of the citizen life quality in arid zones. Ultimately, the development of a reference document to engage decision-makers or investors in the field of electricity production by the duet fuel cell-electrolyser.

## REMERCIEMENTS

À mes grands-parents. À mes parents, mes premiers et mes meilleurs enseignants. À ma famille, frères et sœurs. **A la mémoire de mon frère Mokhtar.**

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Mr. Abdellah Khellaf Directeur de recherche au Centre de Développement des Energies Renouvelables (Alger) et Mr. Mohamed Wahib Naceur, Professeur à l'Université Saâd Dahleb (Blida), pour la confiance qu'ils m'ont portée en me confiant ce travail et de m'avoir permis d'aller au-delà des sentiers battus.

Aussi dois-je des remerciements particuliers à Mr. Arunachalanadar Madakannan, PhD de l'Université d'Etat de l'Arizona, pour son accueil dans son laboratoire de pile à combustible, pour sa sollicitude éclairée, et son soutien indéfectible.

Je remercie vivement Mr. Djamel Touil, Professeur à l'Université Saâd Dahleb (Blida), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux Professeurs : Mme Rachida Rihani, de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) et Mr. Mohamed Salah Ait Cheik de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse et de participer au jury.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers Mr. Benamar Cheknane, Professeur à l'Université Saâd Dahleb (Blida) pour son aimable aide et pour avoir accepté de participer au jury.

Je tiens à remercier mes collègues du Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER) et de l'Université Saâd Dahleb (Blida) qui m'ont encouragé dans ma démarche de recherche scientifique.

## TABLES DES MATIERES

<b>RESUME</b>	
<b>REMERCIEMENTS</b>	
<b>TABLES DES MATIERES</b>	
<b>LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	9
<b>CHAPITRE 1 PANORAMA DES TRAVAUX DE RECHERCHES</b>	13
1.1 Recherche bibliographique	13
<b>REFERENCE CHAPITRE 1</b>	18
<b>CHAPITRE 2 MODELISATION DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE POLYMERE SOLIDE</b>	19
2.1 Brève description du principe de fonctionnement d'une pile à combustible	19
2.2 Classification des piles à combustible	21
2.3 Structure d'une pile à combustible de type PEM	23
2.4 Aspect de modélisation du fonctionnement d'une pile à combustible	31
2.5 Modèle électrochimique d'une PEMFC	34
2.6 Modélisation des surtensions	36
2.7 Modèle Dynamique de la pile à combustible	44
2.8 Composition des gaz à l'entrée et à la sortie de la PAC	45
2.9 Validation expérimentale du modèle de la pile à combustible	52
<b>REFERENCE CHAPITRE 2</b>	58
<b>CHAPITRE 3 MODELISATION L'ELECTROLYSE DE L'EAU A BASE D'UNE MEMBRANE POLYMERE SOLIDE</b>	62
3.1 Introduction	62
3.2 Principe de l'électrolyse	62
3.3 Les technologies de l'électrolyse de l'eau	68
3.4 Comparaison des différentes technologies	69
3.5 Modèle électrochimique de l'électrolyse de l'eau à base d'une membrane polymère solide	72
3.6 Estimation du taux de production de l'hydrogène	83
3.7 Validation du modèle de l'électrolyseur	84
3.8 Analyse paramétrique	85
<b>REFERENCE CHAPITRE 3</b>	87
<b>CHAPITRE 4 STOCKAGE DE L'HYDROGENE</b>	90
4.1 Aperçu du principe de stockage de l'hydrogène	90
4.2 Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques	93
4.3 Revue de la littérature sur les modèles de stockage d'hydrogène	97
4.4 Modèle de simulation du stockage de l'hydrogène	100
<b>REFERENCE CHAPITRE 4</b>	107
<b>CHAPITRE 5 METHODE D'OPTIMISATION</b>	110
5.1 Introduction	110
5.2 Introduction à l'analyse de sensibilité globale	111
5.3 Estimation des indices de sensibilité de la méthode de sensibilité globale	111
5.4 Application de la méthode GSA sur le modèle de PAC	114
5.5 Application de la méthode GSA sur le modèle de la PEMWE	120
5.6 Optimisation du fonctionnement de l'électrolyseur PEMWE	127
5.7 Scénario de couplage et d'optimisation du système PAC – PEMWE – Stockage	130
<b>REFERENCE CHAPITRE 5</b>	136
<b>CONCLUSION</b>	138

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2-1	Représentation d'une cellule électrochimique d'une pile à combustible	21
Figure 2-2	Coupe éclatée d'un assemblage d'une PEMFC	
Figure 2-3	Structure chimique de membranes de type PEM	24
Figure 2-4	Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion	26
Figure 2-5	Courbe de performance théorique et pertes de tension en fonction de la densité de courant	29
Figure 2-6	(a) Taux d'hydratation en fonction de l'activité de l'eau (b) conductivité de la membrane nafion en fonction de la densité de courant	35
Figure 2-7	Flux molaire entrant en eau, au niveau du compartiment cathodique en fonction de la température et de la pression	36
Figure 2-8	Schématisation de la géométrie de la PAC	38
Figure 2-9	Comparaison du modèle de la courbe de polarisation avec (a) bibliographie (b) expérience de laboratoire	42
Figure 2-10	(a) Surtensions de la PAC (b) écart de surtension	42
Figure 2-11	Courbe de polarisation et densité de puissance (a) en fonction de la température (b) en fonction de la pression	43
Figure 2-12	Efficacité de la PAC (a) en fonction de la température (b) en fonction de la pression	43
Figure 2-13	Courbe de contour de l'efficacité de la PAC	43
Figure 3-1	Energie de formation de l'hydrogène par électrolyse en fonction de la température a) formation de H <sub>2</sub> avec dégagement de chaleur b) formation de H <sub>2</sub> avec consommation de chaleur obligatoire c) la formation de H <sub>2</sub> n'est pas possible	49
Figure 3-2	Chemin thermodynamique possible menant à l'hydrogène à une température définie à partir de l'eau à 25°C	50
Figure 3-3	Technologies de l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène	52
Figure 3-4	Principe de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide	56
Figure 3-5	Courbe de polarisation de l'électrolyse PEM	58
Figure 3-6	Courbe de comparaison entre le modèle numérique et les données expérimentales de l'électrolyse	64
Figure 3-7	(a) Surtension (b) écart de surtensions de l'électrolyseur	64
Figure 3-8	Variation de la performance de la PEMWE en fonction de la température (a)(b) à 1 atm, et en fonction de la pression (c)(d) à 80°C	65
Figure 4-1	Classification de différents matériaux pour le stockage de H <sub>2</sub> selon la capacité volumique et la densité massique	70
Figure 4-2	Courbe de l'isotherme pression- composition	73
Figure 4-3	Réservoir de stockage de H <sub>2</sub>	75
Figure 4-4	Courbe de comparaison entre le modèle numérique et les données expérimentales du stockage de H <sub>2</sub>	78
Figure 4-5	Variation du pourcentage de stockage (a)(c) et de la température (b)(d) en fonction de la pression et de concentration initiale	80
Figure 5-1	Densité de puissance de la PAC en fonction de $p_{H_2}, p_{O_2}, T_{FC}, J_{FC}$	87
Figure 5-2	Densité de puissance de la PAC en fonction $S_{MEM}, L_{MEM}, \varepsilon_{GDL}, L_{GDL}$	87

Figure 5-3	Classification de la sensibilité des paramètres $p_{H_2}, p_{O_2}, T_{FC}, J_{FC}, S_{MEM}, L_{MEM}, \varepsilon_{GDL}, L_{GDL}$	88
Figure 5-4	Courbe de polarisation expérimentale pour une PEMFC	89
Figure 5-5	Taux de production de $H_2$ en fonction (a) nombre de cellules (b) section droite (c) température (d) densité de courant	91
Figure 5-6	Efficacité de la PEMWE en fonction (a) température (b) pression (c) densité de courant (d) $L_{MEM}$ (e) $S_{MEM}$ (f) porosité gdl (g) $L_{gdl}$ .	92
Figure 5-7	Energie consommée PEMWE en fonction (a) température (b) pression (c) densité de courant (d) $L_{mem}$ (e) $S_{mem}$ (f) porosité gdl (g) $L_{gdl}$ (h) section de la cellule PEMWE.	92
Figure 5-8	Taux de production de $H_2$ en fonction (a) efficacité, (b) énergie consommée, (c) courant d'électrolyseur.	96
Figure 5-9	Scénario de couplage électrolyse - stockage	98
Figure 5-10	Scénario de couplage PAC – électrolyse	99
Tableau 2-1	Comparaison des caractéristiques de différentes piles à combustible	18
Tableau 2-2	Les principaux fabricants de membranes de type PEM	21
Tableau 2-3	Compilation de modèle de simulation pour une PAC	27
Tableau 2-4	Densité de courant d'échange pour quelques matériaux d'électrode	30
Tableau 2-5	Paramètres utilisés pour modéliser les densités de courant d'échange	30
Tableau 2-6	Propriétés utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion binaire.	30
Tableau 2-7	Bilan de matière pour l'eau à l'entrée et à la sortie des canaux de la PAC	38
Tableau 3-1	Comparaison entre les technologies de l'électrolyse de l'eau	51
Tableau 3-2	Matériau d'électrodes pour la PEMWE	54
Tableau 3-3	Coefficients pour le calcul de l'enthalpie et l'entropie	56
Tableau 3-4	Densité de courant d'échange de quelques matériaux d'électrode PEMWE	58
Tableau 4-1	Différents mode de stockage de $H_2$	65
Tableau 4-2	Coefficient de l'isotherme de sorption $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , $T_{ref} = 298$ K	72
Tableau 4-3	Données de l'isotherme de sorption $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$	72
Tableau 5-1	Domaine de variation des facteurs pour l'analyse GSA : effet des conditions opératoires et effet de la géométrie	80
Tableau 5-2	Indices de sensibilité pour $p_{H_2}, p_{O_2}, T_{FC}, J_{FC}, S_{MEM}, L_{MEM}, \varepsilon_{GDL}, L_{GDL}$	82
Tableau 5-3	Domaine de variation de $n_{PEMWE,cell}$ , $A_{PEMWE,cell}$ , $T_{PEMWE}$ , $J_{PEMWE}$	83
Tableau 5-4	Indices de sensibilité pour le taux de $H_2$	85
Tableau 5-5	Domaine de variation et indice de sensibilité des paramètres de simulation pour l'efficacité et l'énergie consommée de la PEMWE	87
Tableau 5-6	Paramètres optimales pour la PEMWE	89

## INTRODUCTION

### Contexte et motivation

Le pétrole, le gaz et le charbon, énergies fossiles, représentent trois quarts de la consommation mondiale en énergie, première source pour l'industrie, assurant largement les besoins en carburants pour le transport terrestre et maritime ; et pour le cas du pétrole seule source dominante pour l'aviation. L'industrie et la croissance économique reposent sur la politique de leurs exploitations. L'analyse statistique et économique de l'agence internationale de l'énergie (AIE), publié en 2006 et plus récemment en 2014, sur la prédiction des tendances énergétique à l'horizon 2030, révèle que la demande mondiale est prévue d'augmenter de 50 % (83 % pour le pétrole) avec une augmentation des émissions de CO<sub>2</sub>, conséquence de la croissance démographique, et que la production pétrolière mondiale atteindra son pic entre 2020 et 2035. Aussi, AIE estime qu'en 2035, par rapport aux gisements exploités actuellement, ils ne devraient plus fournir qu'un cinquième de la production totale de pétrole conventionnel. L'avènement du gaz de schiste a contribué à l'évolution de la carte énergétique, notamment pour le part de l'exploitation de gaz non conventionnel, et de manière significative pour les USA, on parle du « boom du gaz de schiste », dont la production, qui est déjà engagée, estimée de 45 % pour 2035 selon AIE (USA). D'autres pays possèdent des ressources en gaz de schiste, mais la production reste très modeste pour pouvoir accéder ou influencer le marché économique de l'énergie. Au-delà de l'aspect économique de l'exploitation du gaz de schiste, le sujet reste clivant entre détracteur et partisan quant aux méthodes d'extractions dites de fractionnement dont l'influence sur l'environnement fait l'objet d'un moratoire.

Les énergies fossiles sont inégalement réparties à travers le monde, ce qui peut engendrer des vulnérabilités sociale et géopolitique, notamment pour les pays en voie de développement, et vu sous l'angle de leurs consommations l'une des préoccupations majeures se résumant du fait que la limite des réserves fossiles et leurs épuisements deviennent un obstacle énergétique inévitable, ajoutant à cela

que leurs utilisations causent des problèmes environnementaux sévères à la planète comme le réchauffement et le changement climatique liés aux gaz à effet de serre, pollution, émission de CO<sub>2</sub>, dégradation de la couche d'ozone. Sur cette toile de fond, il est admis que les ressources fossiles seront sur le déclin et des efforts supplémentaires doivent s'imposer pour la mise en point d'énergies de substitution compétitives ; et cela bien avant la crise de disponibilité des ressources énergétique.

L'Algérie n'échappe pas à la tendance de l'économie énergétique mondiale, avec toujours une dominance du pétrole dans le secteur de l'industrie. La position de l'Algérie en terme de ressources pétrolière, 18<sup>ième</sup> producteur de pétrole, 10<sup>ième</sup> producteur de gaz naturel et 6<sup>ième</sup> exportateur de gaz naturel au monde (classement en 2015), lui confère une force géopolitique et devrait avoir une force économique, néanmoins la production mondiale réponds à des stratégies énergétique dictées par les pays consommateurs comme les USA et l'Europe et cela se répercute sur les cours de pétrole qui engendrent des instabilités, une chute du prix de pétrole entraine une baisse d'investissement dans l'exploration. Il faut ajouter que la rente pétrolière en Algérie finance le développement national et sensiblement la paix sociale, et remettre en cause la dépendance avec les hydrocarbures nécessite une rupture intelligente.

Le secteur économique en Algérie est nourri exclusivement des subventions publiques, avec peu d'exportation en dehors des hydrocarbures, ce qui ne constitue pas une stratégie pour une stabilité économique, puisque les cours internationaux de pétrole subissent des fluctuations, dès fois imprévisibles. L'exemple probant est celui de la chute du prix du baril en 1986 entraînant une récession économique et ainsi une instabilité sociale. Il devient impératif, pour l'Algérie d'élargir le spectre d'investissement économique pour assurer la pérennité financière du pays.

Le défi énergétique est de trouver un système économique de production et de consommation partiellement ou intégralement comme substitut aux énergies fossiles, à la fois compétitif et à des prix raisonnables, répondant aux normes de sécurité, respectueux de l'environnement, non polluant soutenable ou durable. Le terme « développement durable ou soutenable » est compris selon la définition officielle en 1987 de la commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'Organisation des Nations Unies : « Le développement durable

est un mode de développement qui répond aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs »<sup>1</sup>. Il est nécessaire d'agir pour une transition vers une économie à faible intensité de carbone, ou une économie écologique, dans tous les secteurs. Cette transition énergétique est en cours mais avec une faible progression. L'adoption des énergies renouvelables dans un « bouquet énergétique » incluant le solaire photovoltaïque, le solaire thermique, l'éolien et la biomasse, selon AIE pourrait passer de 7 % à 14 % de la demande totale d'énergie entre 2008 et 2035. Le recours aux énergies renouvelables repose sur des dispositions économique et politique dont l'action principale est assujettie aux critères suivants :

- La sobriété énergétique - remplacement progressif des énergies fossiles : - donner la priorité aux services énergétiques indispensables par rapport à ceux qui sont superflus.
- L'efficacité énergétique - autonomie énergétique : assurer les services prioritaires en consommant le moins possible d'énergie primaire, c'est-à-dire de ressources énergétiques fossiles ou renouvelables.
- Le respect de l'environnement - protection de l'environnement : le recours à des sources d'énergie qui soient le plus possible compatibles avec l'environnement local, régional et planétaire et dont l'exploitation soit adaptée aux exigences des économies actuelles et ne s'accomplisse pas au détriment des générations futures.

L'adoption d'un système à base d'énergie renouvelables favoriserait une gouvernance environnementale pour la protection de l'environnement, la diversification des possibilités d'exploitations industrielles par la création d'entreprises et l'amélioration de la qualité de vie des citoyens.

Une des nouvelles technologies naissantes, ayant un plébiscite mondial comme source d'énergie propre capable d'être aussi performante et efficace que le pétrole ou le gaz naturel et qui assure le maintien de l'intégrité de l'environnement est basée sur le duo Hydrogène - Pile à Combustible (PAC). Flexible, accessible, sûre, peut être employé dans tous les secteurs de

---

<sup>1</sup> CMED, R. B. J. M., Fleuve. (1987). Notre avenir à tous. Page 51.

l'économie et dans toutes les régions du pays. Il n'est pas exclu, d'ici quelques années, que l'utilisation de la pile à hydrogène et son application soient démocratisées. Les véhicules à pile à hydrogène, les maisons à hydrogène, les téléphones mobiles à pile à hydrogène seront à la portée de tous. L'hydrogène peut jouer un rôle important comme vecteur énergétique du futur, en effet, par la combinaison hydrogène-oxygène en utilisant une pile à combustible on peut produire « une électricité verte » avec seulement de la chaleur et de l'eau comme sous-produits. Les PAC à hydrogène peuvent assurer une transition vers une économie décarbonisée, avec l'intégration progressive des véhicules électriques à PAC, une étape que certain nombre de constructeurs automobiles ont franchie par l'introduction de prototypes de voitures à hydrogène (Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV), et aujourd'hui, presque tous les constructeurs automobiles possèdent leurs propres prototypes. Selon l'agence internationale d'énergie (AIE, 2015) les FCEVs existent déjà sur les routes avec 300 véhicules aux Etats-Unis, 160 en Europe, 50 au Japon, 130 en Corée du Sud. A l'échelle de la commercialisation Toyota, avec la version Mirai voiture à PAC à hydrogène, célèbre déjà le succès de la vente d'environ 6 500 dans le monde entre 2013 et 2016. Cette avancée de la PAC dans le domaine du transport est une démarche stratégique pour la réduction de la consommation des énergies fossiles et ainsi pour la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. Cette voie prometteuse grâce à l'avancée technologique, prend de l'ampleur, elle réside dans deux faits importants; le premier est que l'hydrogène peut être produit à partir de sources renouvelables comme le vent, le solaire ou la biomasse. Le deuxième fait, repose sur l'efficacité élevée de la PAC à hydrogène par rapport à un moteur à combustion, la raison en est que la PAC est un dispositif électrochimique et non thermique et de ce fait n'obéit pas à la limitation des cycles thermique de CARNOT.

L'hydrogène est un vecteur énergétique qui peut être intégré dans tous les secteurs de l'économie : transport, bâtiment et industrie, cette démarche nécessite une stratégie pour accéder aux marchés de l'énergie et s'affranchir des obstacles liés aux verrous technologiques dans la chaîne d'exploitation (production, stockage, transport, utilisation). Le défi majeur reste sur le thème de la réduction des coûts de production, amélioration de l'efficacité, de la durabilité et le développement d'infrastructure d'exploitation.

L'optimisation et le développement des performances des dispositifs pour la production de l'hydrogène et l'application des PAC sont des objectifs clés pour la réalisation de l'économie de l'hydrogène, et une condition importante pour le déploiement de la technologie à un niveau de compétitivité significative.

Pour cette thèse, le système étudié est composé d'un élément de production d'électricité assurée par une pile à combustible à hydrogène de type polymère solide (PEMFC). Cette dernière fonctionne avec un approvisionnement en hydrogène qui est produit par un électrolyseur de type polymère solide. Nous avons intégré un système de stockage de l'hydrogène par hydrure pour orienter le système vers un dispositif complètement autonome et répondre aux préoccupations liées à la sécurité énergétique ; à savoir assurer un approvisionnement stable en électricité, assurer la protection de l'environnement et assurer une efficacité énergétique.

Notre système constitue une solution pour la production et le stockage d'électricité dans des zones isolées ou non connectées au réseau électrique classique, ou pour un système local portable pour des applications spécifiques : alimentation de système agricoles pour l'irrigation ou l'éclairage, ou comme système de secours pour pallier une éventuelle coupure d'alimentation électrique ou comme complément d'une alimentation sans interruption. Le système trouve des applications dans beaucoup de domaines et de secteurs industriels où l'interruption de l'électricité entraîne des conséquences graves : comme dans les hôpitaux, les aéroports, les centres informatiques, les pompiers. Notre démarche repose sur la modélisation de chaque élément qui compose l'ensemble du système, suivant une structure procédurale. Par la suite, nous aurons des modules de procédures dont le rôle est la description intrinsèque de l'élément modélisé. Cette démarche permet une flexibilité de l'analyse des performances individuelles de chaque élément, de pouvoir modifier chaque module séparément sans altérer la procédure principale, d'analyser l'influence de chaque élément sur l'ensemble de la structure, finalement d'effectuer une optimisation pour déterminer la connexion qui permettra d'atteindre un rendement maximal. La démarche énoncée auparavant est l'élément de base à l'organisation du manuscrit dont la substance est :

**Chapitre 1** : Dans ce chapitre, nous proposons une analyse critique des travaux antérieurs de recherches sur l'aspect de la modélisation de la chaîne d'exploitation de l'hydrogène (production, stockage et utilisation) et le rôle de l'optimisation.

**Chapitre 2** : Dans ce chapitre, nous présentons le principe de fonctionnement de la pile à combustible de type polymère solide. Nous expliquons la démarche adoptée pour le développement du modèle électrochimique de simulation pour obtenir les courbes de polarisation sous différentes conditions opératoires. La validité du modèle a été confirmée par la comparaison avec des données expérimentales de caractérisation d'une pile réelle.

**Chapitre 3** : Nous abordons l'analyse du fonctionnement de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide. Dans un premier temps, une modélisation thermodynamique est proposée pour estimer la tension requise pour l'électrolyse. Ensuite, un modèle électrochimique est développé pour inclure le comportement de l'eau au niveau de la membrane, et pour simuler la courbe de polarisation caractéristique qui relie la tension et le courant d'électrolyse.

**Chapitre 4** : Ce chapitre porte sur la simulation du comportement dynamique de stockage de l'hydrogène dans un réservoir cylindrique à base d'alliage intermétallique. Nous proposons d'abord une description du phénomène de stockage; ensuite nous établissons un modèle à paramètres localisés qui permet de tenir compte de la cinétique de stockage de l'hydrogène et de l'échange thermique. Le modèle développé a été validé par les données de la littérature.

**Chapitre 5** : Ce chapitre a pour objet de présenter la méthode d'analyse de sensibilité globale GSA sur laquelle s'appuie notre méthodologie d'optimisation. Nous proposons un bref état de l'art sur le contexte de l'application des méthodes d'analyse de sensibilité dans le domaine des piles à combustible à hydrogène. Le corpus mathématique de la méthode GSA est décrit; ensuite nous développons l'application de la méthode pour l'électrolyse et pour la pile à combustible. Les résultats sont analysés pour aboutir aux scénarios d'optimisation.

Une conclusion générale qui offrira une réflexion sur le modèle complet qui intègre le système : Electrolyse – PAC – Stockage; et les possibilités offertes par la méthode d'analyse de sensibilité globale pour l'analyse de la fiabilité d'un modèle et pour l'optimisation.

## CHAPITRE 1 PANORAMA DES TRAVAUX DE RECHERCHES

Le système à hydrogène que nous proposons est un ensemble d'éléments complexe de technologies différentes, et le caractère de chaque technologie détermine son rôle dans le système global. Pour dresser un panorama sur l'ensemble de connaissance, lié au système étudié, nous avons choisi de faire une analyse bibliographique suivant la technologie mise en œuvre séparément, que nous incluons à chaque chapitre et qui est articulée autour de deux notions : la modélisation et l'optimisation, pour les systèmes à hydrogène : pile à combustible, électrolyse de l'eau, stockage par hydrure métallique. Nous sommes arrivés à développer une analyse des modèles de simulation et d'optimisation par une nouvelle méthode mathématique qui est l'analyse de sensibilité globale (GSA Global Sensitivity Analysis). Notre développement de la méthode GSA permet d'examiner à la fois le modèle de simulation pour détecter les incertitudes commises, et de l'optimisation des paramètres du modèle selon un objectif établi.

### 1.1 Recherche bibliographique

Dans la base de données Scopus (Elsevier) une recherche effectuée avec les mots clés « proton exchange membrane fuel cells » recense 12182 documents de 2007 à 2018, ce qui suggère que le domaine est vaste avec une maturité avancée, cette recherche inclut toutes les approches qui concernent la pile à combustible et cela recouvre les aspects technico-économique, expérimental, de conception, d'électronique, de commande et physico-chimique. Avec l'ajout du mot clé « modeling and optimization » on retrouve 218 documents. En raffinant le résultat sur l'analyse de sensibilité, on retrouve 93 documents, par ailleurs on ne retrouve aucun document à ce jour sur l'analyse globale de sensibilité ce qui suggère que la méthode requiert un développement et une analyse approfondie.

Ce qui nous intéresse c'est le cadre de la modélisation des systèmes à hydrogène, système de pile à combustible à membrane polymère solide à basse température, et d'électrolyse à membrane polymère, et de manière spécifique nous

voulons approfondir l'aspect de l'optimisation et le couplage entre pile à combustible, électrolyseur et le système de stockage de l'hydrogène.

Le premier corpus que nous voulons décrire est consacrée à la modélisation et à l'optimisation et la particularité du système de couplage pile à combustible, électrolyseur, et système de stockage.

La modélisation est employée pour transformer un concept de phénomènes complexes vers un formalisme numérique de complexité réduite. Le modèle ainsi développé s'utilisera comme un substitut au système réel sujet de la modélisation et de cette manière tout raisonnement peut être appliqué sur le modèle pour atteindre un objectif et pour reproduire le comportement dans des conditions réelles, difficilement accessible au niveau expérimental. L'optimisation vient ensuite s'intégrer pour permettre d'établir les caractéristiques du système pour atteindre un objectif établi, généralement obtenir des performances exigées.

Dans la littérature, on retrouve les deux aspects : la modélisation et l'optimisation, qui sont soit traitées de manière individuelle ou combinée. Il est judicieux de combiner les deux aspects pour pouvoir accéder à un niveau de représentation avancée du fonctionnement des systèmes. Le choix d'un aspect ou d'un autre ou les deux combinés est influencé par l'objectif à atteindre et sur l'utilité de la modélisation ou de l'optimisation.

Pour le cas de la pile à combustible, dans le contexte de la modélisation, l'approche correspond à la mise en équation du phénomène qui se déroule au niveau de chaque composant de la pile, sur cette voie on retrouve plusieurs travaux scientifiques.

Paul et al. [1] ont procédé à une étude expérimentale et théorique sur le couplage direct de module de panneaux photovoltaïque (PV) avec un électrolyseur à membrane polymère solide (PEMWE Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis) ; les auteurs ont démontré que l'utilisation d'une stratégie d'optimisation par variation de la combinaison série-parallèle de modules PV et l'empilement de l'électrolyseur améliore le transfert d'énergie PV-électrolyseur. Même si les auteurs ont présenté un modèle théorique du module PV, l'aspect de la modélisation de l'électrolyseur n'a pas été traité.

Clarke et al. [2] ont effectué une étude expérimentale du transfert d'énergie pour un couplage direct de PV et d'électrolyseur PEMWE, ils ont étudié la conversion énergétique annuelle du système sous la variation de l'irradiation solaire. Cependant, les auteurs n'ont pas présenté de modèle pour l'électrolyseur.

Atlam et al. [3] ont abordé le problème du décalage du transfert d'énergie entre le module PV et l'électrolyseur PEMWE, ils ont mis en évidence la relation entre l'irradiation solaire et la température sur la performance du module PV. Les auteurs ont proposé un bloc de simulation Matlab / Simulink; toutefois le modèle utilisé pour l'électrolyseur PEMWE est une relation linéaire empirique simple et ne prend pas en compte l'aspect des irréversibilités électrochimiques. Les auteurs ont également comparé les performances du système optimisé et non optimisé. Le système photovoltaïque utilisé est composé de 10 cellules en série et de 10 cellules en parallèle, l'électrolyseur optimisé est composé de 16 cellules en série et de 7 cellules en parallèle à la température de 37 °C. Les auteurs ont obtenu un taux d'hydrogène qui varie entre 50 ml/min et 600 ml/min pour une puissance maximale du PV qui varie entre 12.51 W et 141.3 W pour une variation de radiation entre 100 W/m<sup>2</sup> et 1000 W/m<sup>2</sup> respectivement.

García-Valverde et al. [4, 5] ont appliqué une méthode de couplage direct PV-électrolyseur de type PEM qui repose sur l'adaptation de la courbe de polarisation de l'électrolyseur à la courbe caractéristique du module PV, aux points du maximum de puissance. Les auteurs ont mis l'accent sur un phénomène antagoniste, à savoir que l'augmentation de la densité de courant de l'électrolyseur augmente le taux de production de l'hydrogène et provoque aussi une élévation des surtensions ce qui réduit l'efficacité de l'électrolyseur. Ces auteurs [4, 5] ont procédé à une étude sur deux électrolyseurs de type PEM, sans présenter d'équation pour l'efficacité de l'électrolyseur, le premier avec une densité de puissance maximale de 1.6 A/cm<sup>2</sup> et 2.3 Volt à 30 °C, le deuxième électrolyseur avec une densité de puissance maximale de 0.8 A/cm<sup>2</sup> et 2.8 Volt à 22 °C. Le système PV est composé de 72 cellules en série et 1 cellule en parallèle, avec une puissance maximale de 106.14 W pour un rayonnement solaire global de 800 W/m<sup>2</sup> et à une température de 20 °C.

Maeda et al. [6] ont évalué l'efficacité de trois stratégies de régulation du couplage direct PV – électrolyseur PEMWE pour obtenir un nombre optimal de cellules de l'électrolyseur. La première méthode consiste en l'estimation de la

courbe caractéristique intensité-tension du panneau photovoltaïque à partir des données mesurées du rayonnement solaire, pour ensuite calculer le nombre de cellules pour obtenir la production maximale d'hydrogène. La deuxième méthode repose sur l'estimation du nombre des cellules de l'électrolyseur uniquement par l'estimation de la température du PV. La troisième méthode repose sur l'estimation du nombre des cellules de l'électrolyseur uniquement par l'estimation du courant de sortie du PV. Les auteurs ont obtenu une quantité annuelle de l'hydrogène de 750 Nm<sup>3</sup> pour une puissance de PV de 3200 kWh avec un électrolyseur de surface active de 50 cm<sup>2</sup>.

Maroufmashat et al. [7] ont proposé une méthodologie d'optimisation non-linéaire multi-objectif pour minimiser la perte de transfert d'énergie et maximiser le taux de production de l'hydrogène ; leurs résultats révèlent un taux de production d'hydrogène, pour le système optimisé, de 7930 g/an pour une perte de transfert d'énergie de 16.48 Wh/an. Le modèle utilisé pour le PEMWE est plus élaboré que le modèle proposé par d'autres auteurs. Cependant, il n'existe pas d'équation pour l'estimation de l'efficacité de l'électrolyseur.

Dans une étude récente, Sayedin et al. [8] ont proposé d'étudier l'influence des conditions climatiques sur le dimensionnement optimal d'un couplage panneaux photovoltaïque – électrolyseur de type PEM. Le critère d'optimisation adopté est celui de la minimisation de la perte du transfert d'énergie entre le PV et l'électrolyseur et la minimisation du coût d'investissement nivelé pour la production d'hydrogène. Le modèle utilisé pour le panneau photovoltaïque est simplifié, pour l'électrolyseur le modèle n'inclut pas les termes des irréversibilités. Le taux de production annuelle d'hydrogène obtenu est de 6 kg pour une puissance électrique consommée de l'électrolyseur de 2.2 W/cm<sup>2</sup> à une densité de courant maximale de 1 A/cm<sup>2</sup>, avec une capacité du module PV de 205 W.

A partir de l'analyse finale de la littérature, nous avons pris en considération les questions importantes dans la génération d'hydrogène pour un système PV-PEMWE et le problème de transfert de puissance maximale entre les deux dispositifs (PV et PEMWE). Nous avons dégagé les points importants :

1. L'importance de la gestion de l'énergie pour le couplage électrolyseur – pile à combustible – stockage

## 2. Optimisation des différents éléments du système

L'originalité de ce travail de doctorat réside dans le fait de proposer une modélisation et une procédure d'optimisation d'une chaîne complète de production d'hydrogène par électrolyse membranaire pour alimenter une pile à combustible, avec une amélioration par rapport aux solutions qui existe dans la littérature. Nous avons individualisé l'analyse de la chaîne électrolyseur-pile à combustible-stockage de l'hydrogène pour arriver à une nouvelle approche d'optimisation par la méthode d'analyse de sensibilité globale. D'un point de vue technologique, le système, intrinsèquement, est un procédé de stockage d'électricité. En effet avec la configuration d'un électrolyseur et d'une pile à combustible le système génère de l'énergie à la demande et avec l'intégration du stockage d'hydrogène, cette solution est adéquate pour les régions isolées et non connectées au réseau électrique. Outre l'impact écologique positif, vers la réduction des émissions de gaz nocifs, un impact social vis-à-vis de l'amélioration de la qualité de vie des citoyens résidant dans les zones arides est envisageable. In fine, l'objectif est l'élaboration d'un document de référence pour engager les décideurs ou les investisseurs dans le domaine de la production d'électricité par la chaîne pile à combustible-électrolyseur.

**REFERENCE CHAPITRE 1**

1. Paul, B. and J. Andrews, *Optimal coupling of PV arrays to PEM electrolyzers in solar–hydrogen systems for remote area power supply*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(2): p. 490-498.
2. Clarke, R.E., S. Giddey, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, B. Paul, and J. Andrews, *Direct coupling of an electrolyser to a solar PV system for generating hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(6): p. 2531-2542.
3. Atlam, O., F. Barbir, and D. Bezmalinovic, *A method for optimal sizing of an electrolyzer directly connected to a PV module*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(12): p. 7012-7018.
4. García-Valverde, R., N. Espinosa, and A. Urbina, *Optimized method for photovoltaic-water electrolyser direct coupling*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(17): p. 10574-10586.
5. García-Valverde, R., N. Espinosa, and A. Urbina, *Simple PEM water electrolyser model and experimental validation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(2): p. 1927-1938.
6. Maeda, T., H. Ito, Y. Hasegawa, Z. Zhou, and M. Ishida, *Study on control method of the stand-alone direct-coupling photovoltaic – Water electrolyzer*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(6): p. 4819-4828.
7. Maroufmashat, A., F. Sayedin, and S.S. Khavas, *An imperialist competitive algorithm approach for multi-objective optimization of direct coupling photovoltaic-electrolyzer systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(33): p. 18743-18757.
8. Sayedin, F., A. Maroufmashat, S. Sattari, A. Elkamel, and M. Fowler, *Optimization of Photovoltaic Electrolyzer Hybrid systems; taking into account the effect of climate conditions*. Energy Conversion and Management, 2016. **118**: p. 438-449.

## **CHAPITRE 2 MODELISATION DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE POLYMERE SOLIDE**

Nous abordons, dans ce chapitre, la simulation du fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM. Nous présentons une description des composants de la pile. Ensuite, nous développons le modèle de simulation qui permet de décrire les différents types de surtensions liées aux phénomènes de nature électrochimique qui caractérisent la pile. Cette analyse, nous a permis de parvenir à une expression très aboutie de la tension utile délivrée. Le modèle de simulation permet d'effectuer une analyse de la variabilité des différents paramètres opératoires sur la performance de la pile.

### **2.1 Brève description du principe de fonctionnement d'une pile à combustible**

Une Pile à Combustible (PAC) est un dispositif qui permet de convertir un potentiel électrochimique en potentiel électrique. Le cœur d'une PAC est l'association de deux conducteurs ; une anode et une cathode, les deux séparés par un électrolyte liquide ou solide. Dans le compartiment anodique s'effectue la combustion d'un carburant, en occurrence de l'hydrogène, le passage d'une conduction électronique à une conduction ionique permet aux électrons porteurs de charge négative et issues de l'oxydation anodique, de se déplacer dans le circuit électrique extérieur. L'électrolyte joue le rôle d'un support au transfert d'ions de l'anode vers la cathode où se réalise la réduction, une décharge des électrons. Dans le cas de l'utilisation d'une membrane comme électrolyte, cette dernière et l'électrode (anode ou cathode) forment un assemblage dit membrane-électrode désigné par MEA (Membrane Electrode Assembly).

Pour générer une puissance utile, la PAC se présente sous l'aspect d'un empilement de cellules élémentaires appelé stack.

Les piles à combustible offrent beaucoup d'avantages par rapport à d'autres types de systèmes de conversion électrique [1, 2] :

- Efficacité opérationnelle élevée, grâce à l'utilisation de matériaux spécifiques.
- Modularité de la pile, ce qui permet d'avoir un large domaine d'application allant de système de faible puissance à la centrale électrique.
- Conception mécanique avec des pièces fixes ; pas de composant mobile, ce qui rend la pile insonore et durable.
- Choix multiples de combustible à partir de pétrole, du gaz naturel, du charbon ou de la biomasse.
- Capacité de recharge quasi instantanée par rapport aux batteries.

Ces avantages ne suffisent pas à rendre la PAC complètement commercialisable, malgré que des prototypes existent dans plusieurs domaines et particulièrement dans l'industrie de l'automobile, des verrous technologiques doivent d'abord être traités:

- Amélioration des matériaux utilisés dans la fabrication de la PAC, notamment pour les catalyseurs par le développement de nouvelles méthodes de synthèse qui favorisent l'obtention de catalyseur de surface spécifique importante et la diminution de la quantité des métaux précieux, diminuer la teneur en platine d'iridium et leurs alliages, le cobalt, le nickel et leurs oxydes.
- Amélioration des propriétés physico-chimiques des membranes pour résister à la corrosion et aux fonctionnements à des températures élevées.
- Amélioration de la conception des électrodes pour le fonctionnement à des gammes de densité de courant élevées.
- Réduction de la dégradation du fonctionnement de la PAC, dans le cas de l'automobile, une PAC doit avoir une durée de vie de 5500 heures [2], pour un système stationnaire la PAC doit résister à plus de 40000 heures [2] de fonctionnement stable sous différentes conditions de température externe.
- Les infrastructures de production, de livraison et de stockage du combustible doivent être rentables et atteindre un seuil de maturité élevée.

## 2.2 Classification des piles à combustible

L'évolution du concept de la PAC a favorisé l'apparition de classe de PAC dont le type fait référence soit à la nature de l'électrolyte, soit à la température de fonctionnement. Les principaux types sont [3] :

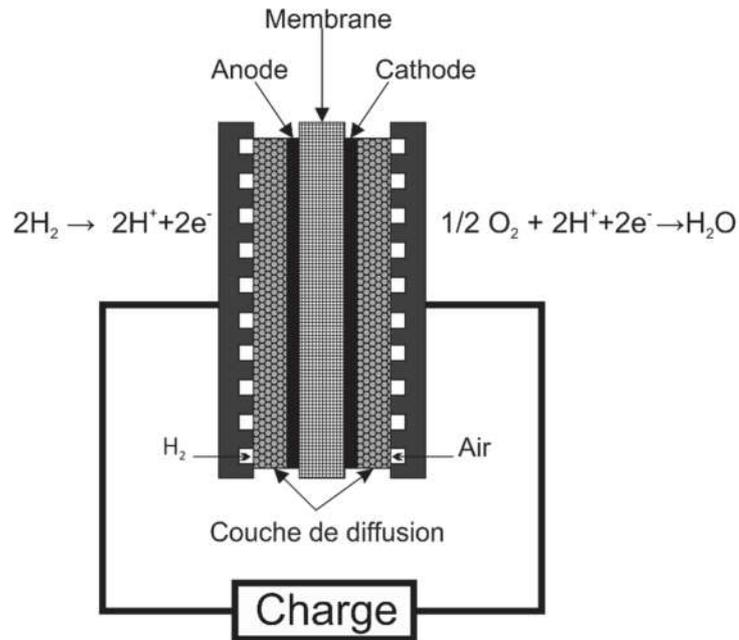
- Piles à combustible alcalines (AFC / Alkaline electrolyte Fuel Cell)
- Piles à combustible à carbonate fondu (MCFC / Molten Carbonate Fuel Cell)
- Piles à combustible à acide phosphorique (PAFC / Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC / Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- Piles à combustible à électrolyte solide (SOFC / Solid Oxide Fuel Cell)
- Piles à combustible à utilisation directe de méthanol (DMFC / Direct Methanol Fuel Cell)
- Piles à combustible à utilisation directe d'éthanol (DEFC/ Direct Ethanol Fuel Cell)
- Piles à combustible à utilisation directe d'hydrazine (DHFC / Direct Hydrazine Fuel Cell)
- Piles à combustible à utilisation directe de borohydrure (DBFC / Direct Borohydride Fuel Cell)

A partir de la compilation de données des travaux de Larminie et al., Mench et al., Abbou et al., Appleby et al. [1, 2, 4, 5] nous proposons le Tableau 2-1 qui compare les principales caractéristiques des différents piles à combustible.

**Tableau 2-1 : Comparaison des caractéristiques de différentes piles à combustible [1, 2, 4, 5]**

Type de pile à combustible						
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> pur ou reformé	Méthanol	H <sub>2</sub> pur ou reformé	H <sub>2</sub> pur ou reformé	H <sub>2</sub> et CO pur ou reformé
<b>Oxydants</b>	O <sub>2</sub> pur	Air	Air	Air	Air	Air
<b>Température (°C)</b>	60 - 80	60 - 100	60 - 100	180 - 220	600 - 660	700 - 1000
<b>Electrolyte</b>	Solution KOH liquide	Membrane polymère solide	Membrane polymère solide	Acide phosphorique liquide	Carbonate de métaux alcalins	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solide céramique
<b>Ions dans l'électrolyte</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Catalyseur</b>	Pt	Pt	Pt	Pt	Carbonates de lithium et de potassium	Ni
<b>Rendement électrique</b>	55 – 60 %	32 – 40 %	15 – 25 %	40 – 45 %	50 – 55 % Cogénération	45 – 50 % Cogénération
<b>Puissance</b>	< 5 kW	5 – 250 kW	1 mW – 1 kW	20 – 200 kW	200 kW – 1 MW	2 kW – 1 MW
<b>Domaine d'application</b>	Spatial	Automobile, maritime, portables, cogénération	Applications portables	Cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité	Cogénération, production centralisée d'électricité, automobile, maritime
<b>Niveau de développement</b>	Commercialisé	Commercialisé R & D	R & D	R & D	R & D	R & D

Le thème développé dans cette thèse s'articule autour de l'application de la PAC de type PEM qui est composée d'une membrane échangeuse de protons, responsable de la conductivité ionique. Elle consomme son oxydant (ici l'oxygène O<sub>2</sub>) et son réducteur (ici l'hydrogène H<sub>2</sub>). Un flux de H<sub>2</sub> est dirigé vers l'anode de la MEA, il est divisé catalytiquement en protons et électrons, simultanément, un flux de O<sub>2</sub> est dirigé vers la cathode de la MEA, Figure 2-1. Les molécules de O<sub>2</sub> réagissent avec les protons traversant la membrane et les électrons arrivent par le circuit externe, afin de former des molécules d'eau. Les réactions sont rendues possibles par la présence d'un catalyseur de dissociation de la molécule de H<sub>2</sub>, qui peut être une fine couche de platine divisée sur un support poreux qui constitue l'électrode à H<sub>2</sub>.



**Figure 2-1 : Représentation d'une cellule électrochimique d'une pile à combustible**

Ainsi, aussi longtemps que l'anode est alimentée en H<sub>2</sub> et la cathode en O<sub>2</sub>, on observera les phénomènes suivants :

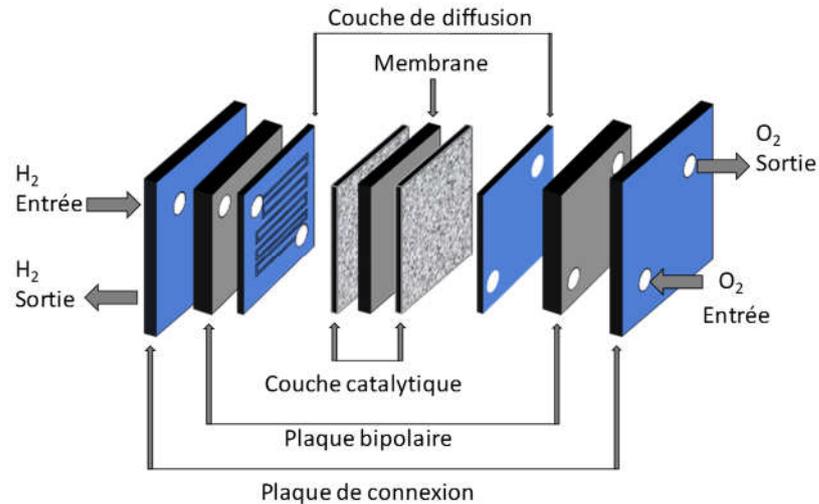
- Production d'électricité par la réaction d'oxydo-réduction catalytique
- Production d'eau
- Dégagement de chaleur

### 2.3 Structure d'une pile à combustible de type PEM

Une pile de type PEM est construite autour d'un ensemble d'éléments de matériaux et de géométries différentes. L'assemblage de ces éléments procure la particularité du domaine d'application de la PAC. Chaque élément de la PAC est un édifice particulier faisant intervenir des phénomènes physico-chimiques spécifiques.

Le schéma type d'un assemblage d'élément d'une cellule PAC est représenté Figure 2-2, sur les deux faces de la membrane se trouve la couche de diffusion (CD), en anglais Gas Diffusion Layer (GDL) ou Porous Backing Layer : une couche hydrophobe composée d'un mélange de noir de carbone et du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cette couche permet une répartition homogène du H<sub>2</sub> sur toute la surface active de l'électrode et d'amener le courant (conduction

électronique) vers la couche active, connexion électrique entre la plaque bipolaire et le catalyseur en carbone supporté [6, 7].



**Figure 2-2 : Coupe éclatée d'un assemblage d'une PEMFC**

La couche active (CA ou catalyseur), en contact direct avec la membrane est le siège de la réaction électrochimique, elle est composée de l'électrocatalyseur supporté par des particules de carbone (submicroniques), du Nafion® (conducteur ionique) et du PTFE hydrophobe (canaux de gaz) [8]. Dans le compartiment anodique et cathodique, on trouve un répartiteur de gaz, plaque en métal ou en graphite avec des canaux en mousse métallique poreuse, qui sert à la fois de support mécanique pour le cœur de pile et de collecteur de courant.

### 2.3.1 Plaques bipolaires

Les plaques dites bipolaires sont en contact avec la surface des électrodes et constituent le pôle positif d'une cellule et le pôle négatif de la suivante et remplissent les fonctions suivantes [3] :

- La distribution des gaz par des canaux présents sur les deux faces pour l'approvisionnement en réactifs et l'évacuation des produits
- Maintien du transfert électrique et thermique entre les éléments voisins
- Assure la tenue mécanique et la conduction électrique de la pile

Pour les applications à l'échelle de laboratoire les plaques bipolaires sont en graphite ou un mélange de graphite avec un polymère composite, pour des

applications à l'échelle industrielle les plaques sont en métal résistant aux corrosions acides de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Des canaux de distribution des gaz et d'évacuation d'eau sont gravés dans ces plaques, une mousse métallique peut également jouer ce rôle.

### 2.3.2 Les électrodes

Ce qu'en désigne comme électrode dans la PEMFC est la couche active, ou catalyseur, combinée avec la couche de diffusion. L'électrode se positionne entre la surface de la membrane et la plaque bipolaire. Les électrodes assurent les fonctions suivantes :

- Supporter le catalyseur finement divisé et assurer 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

La composition classique des électrodes comporte une poudre de carbone, finement divisée de 20 nm à 50 nm [9], déposée sur des particules de platine qui sont liées entre elles à l'aide d'un polymère qui possède la même structure que la membrane pour assurer la conductivité protonique [10]. La couche de diffusion est un matériau, en papier ou feutre de carbone, qui sert d'intermédiaire entre la couche active et les canaux des plaques bipolaires [11, 12], dont la fonction est d'assurer :

- Le mouvement des électrons de l'anode vers la cathode
- La distribution des réactifs
- Régulation et gestion de l'eau dans la membrane, alimentation et évacuation
- Régulation et gestion thermique

La couche de diffusion est composée d'un assemblage d'une couche macroporeuse et d'une couche microporeuse. La couche macroporeuse est fabriquée en fibres de carbone enduites de PTFE, la couche microporeuse est fabriquée d'un mélange de noir de carbone et de PTFE [9, 10, 12-16].

### 2.3.3 Fonctionnement de la couche active

Dans une PEMFC, le gaz n'est pas en contact direct avec l'électro-catalyseur, il doit se solubiliser dans l'électrolyte polymère hydraté avant de diffuser vers le site catalytique [17]. Les étapes du mécanisme de la réaction catalytique sont :

- Activation, plus précisément la cinétique de la réaction électrochimique
- Migration des espèces ioniques ( $H^+$ ) dans la membrane
- Diffusion d'espèces dissoutes ( $H_2$ ,  $O_2$ ) dans la membrane
- Diffusion des gaz dans les couches de diffusion

### 2.3.4 La membrane PEMFC

La membrane représente l'électrolyte qui permet la transition électronique-protonique, et sert aussi de barrière de protection de recombinaison des espèces chimiques ( $H_2$ ,  $O_2$ ). La membrane doit aussi répondre aux exigences techniques pour assurer un bon fonctionnement de la PAC :

- Stabilité chimique et thermique par rapport aux oxydants
- Conductivité protonique élevée

Il existe trois familles de membranes utilisées pour la PAC :

- Membrane échangeuse de cations utilisé pour la PEMFC
- Membrane échangeuse d'anions utilisé pour la DMFC et la DEFC
- Membrane échangeuse bipolaire

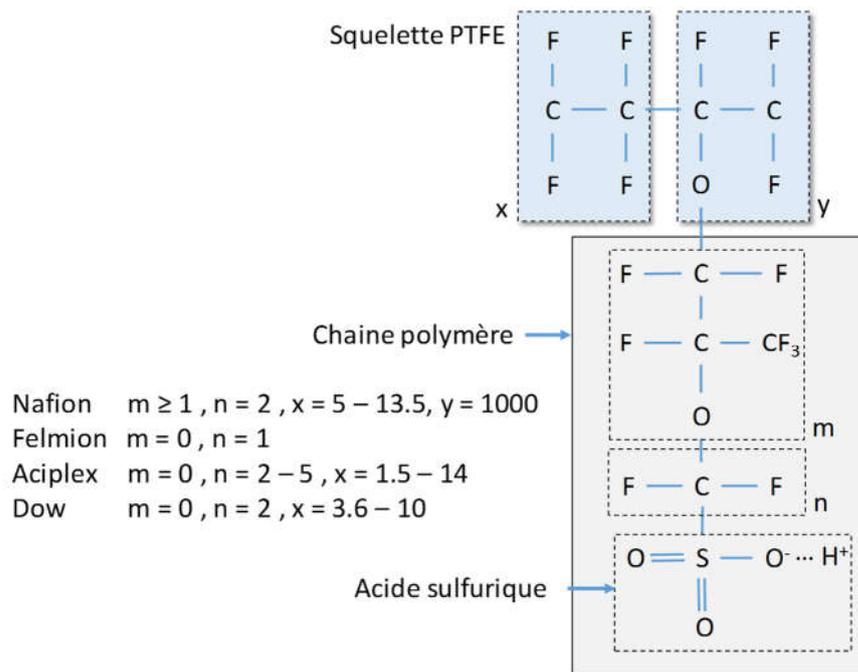
La membrane d'échange bipolaire, fabriquée par revêtements multicouches, est constituée d'une couche échangeuse d'anions et d'une couche échangeuse de cations. La partie cationique est dirigée vers la cathode, la partie anionique est dirigé vers l'anode.

Pour la PEMFC les membranes utilisées possèdent dans leurs structures polymérisées des groupements acides échangeurs de protons, généralement  $-SO_3H$  ou  $-COOH$ , permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique [18]. Les membranes qui ont reçu un intérêt particulier appartiennent à la famille des structures perfluorées, ou membrane acide perfluorosulfonique, dont le squelette de base est le Téflon sulfoné. Le Téflon a été découvert par Roy J. Plunkett (1910-1994) de DuPont en

1938 et qui fut introduit commercialement en 1949, il est commercialisé sous les marques Téflon®, Hostalen®, Hostafion® ou Fluon®. Les membranes qui résultent de la macromolécule Téflon sulfoné sont représentées à la Figure 2-3, la membrane la plus répandue est désignée sous le nom de Nafion®. Les principaux fabricants de membranes sont regroupés dans le Tableau 2-2.

**Tableau 2-2 : Les principaux fabricants de membranes de type PEM**

Fabricant	Structure chimique	Epaisseur (mm)	Conductivité (S/cm) 30 °C, 100 % humidité
Asahi Chemical K-101	Polyarylène sulfoné	0.24	0.0114
Asahi Glass CMV	Polyarylène sulfoné	0.15	0.0051
Asahi Glass DMV	Polyarylène sulfoné	0.15	0.0071
DuPont Nafion-117	Perfluoré	0.2	0.0133
DuPont Nafion-901	Perfluoré	0.4	0.0105
Ionac 61AZL386	-	0.5	0.0081
Ionac 61CZL386	-	0.6	0.0067
Pall RAI R-1010	Perfluoré	0.1	0.0333



**Figure 2-3 : Structure chimique de membranes de type PEM [19, 20]**

Dans la famille des Nafion®, il existe le Nafion®115 et le Nafion®117, les deux premiers chiffres représentent la masse molaire divisée par 100, ainsi dans 117, 11 représente 1100 g/mol, le dernier chiffre 7 représente l'épaisseur de la membrane en unité Anglo-saxons mil (1 mil = 0.001 inch = 0.0254 mm), (7 mil).

Les étapes de fabrication de membrane de type PEM sont [1] :

- Substitution de l'hydrogène par le fluor à partir du polyéthylène issu de la polymérisation de l'éthylène, le produit obtenu est le Téflon (PTFE)
- Sulfonation du Téflon, addition d'un groupement acide  $-SO_3H$  dont la liaison avec la macromolécule est de type ionique, ainsi la terminaison de la chaîne polymère est un ion  $SO_3^-$ , d'où le nom ionomère attribuer à la membrane.

Un fait remarquable qui résulte de l'attraction entre les deux ions  $SO_3^-$  et  $H^+$ , est que la macromolécule perfluorosulfonée tend à s'agglomérer [1].

### 2.3.5 Paramètres et caractéristiques de la membrane PEM

#### 2.3.5.1 Hydratation de la membrane

La membrane permet le transfert des protons de l'anode vers la cathode. De plus la membrane a également un rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces. D'après le fonctionnement d'une pile PEMFC, la conductivité du système repose sur la quantité d'eau dans la membrane ou capacité de sorption. Cette quantité doit être contrôlée, puisqu'une faible hydratation provoque la réduction de la conductivité qui conduit à un abaissement des performances de la pile, un excès d'eau provoque le blocage des pores de la couche de diffusion du catalyseur et interruption du processus électrochimique.

#### 2.3.5.2 Sorption de l'eau dans la membrane

Pour quantifier la capacité de la membrane de sorption de l'eau on définit la variable  $\lambda_m$  comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de site sulfoniques  $SO_3^-$  disponibles dans le polymère [1] :

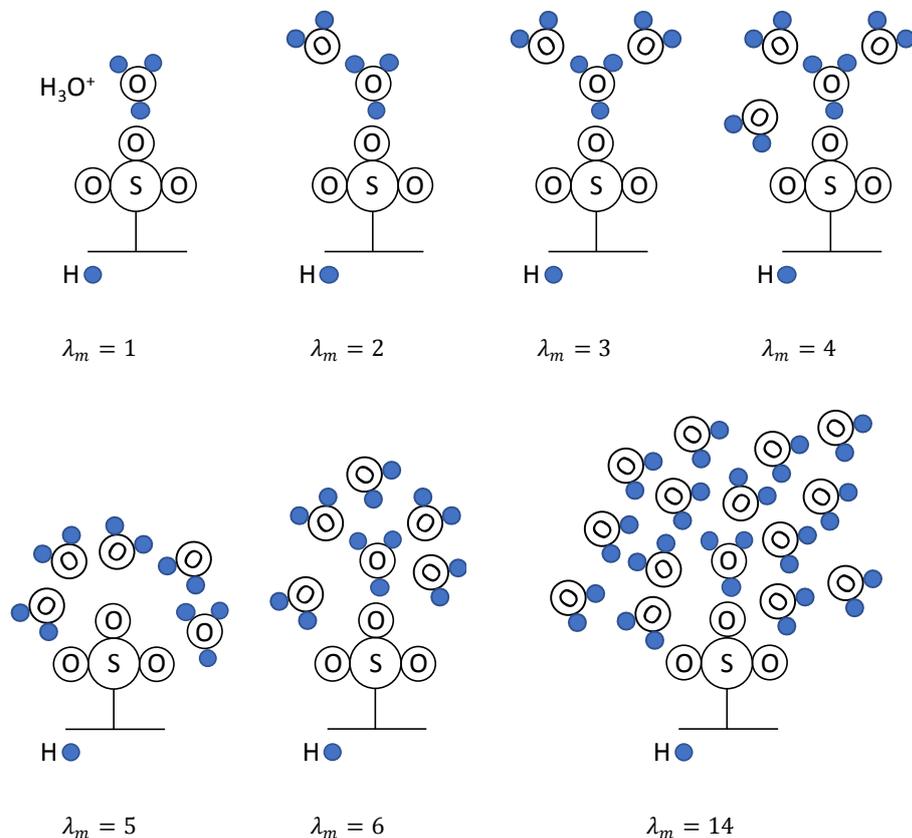
$$\lambda_m = \frac{\text{molécules d'eau}}{\text{site } SO_3^-} = \frac{n_w}{n_{SO_3^-}} \quad (2.1)$$

$n_w$  dépend des conditions de fonctionnement de la PAC, et  $n_{SO_3^-}$  est une constante donnée par le fabricant de la membrane.

La première molécule d'eau qui entre en contact avec la membrane a pour effet de dissocier les groupements sulfonés qui agissent comme des sites de nucléation, en ion hydronium  $H_3O^+$  [21]. Dans le cas de l'utilisation de la membrane Nafion, le domaine de variation de  $\lambda_m$  que l'on retrouve dans la littérature est entre 2 et 22.

Pour avoir une explication supplémentaire sur le sens de la valeur de  $\lambda_m$ , nous proposons la schématisation suivante :

- Pour  $\lambda_m$  variant de 1 à 2 : Etant donné la nature hydrophobe du squelette de la membrane Nafion, et de la nature hydrophile des groupements sulfonâtes, il est raisonnable de considérer que toutes les molécules d'eau absorbées sont associées aux sulfonâtes. D'ailleurs, les ions hydroniums seront localisés sur les groupements sulfonâtes [21], parce que la quantité de l'eau absorbée est insuffisante pour la formation d'une phase continue de l'eau, la conductivité sera extrêmement basse. La Figure 2-4 montre le schéma de l'état d'une membrane pour  $\lambda_m = 1$  à  $\lambda_m = 14$ .



**Figure 2-4 : Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion**

Au fur et à mesure de l'augmentation des molécules d'eau, les liaisons avec  $\text{H}_2$  dans le groupement  $\text{SO}_3^-$  deviennent plus faibles.

- Pour  $\lambda_m$  variant de 3 à 5 : Les groupements autour de la fonction  $\text{SO}_3^-$  augmentent, on observe une mobilité prononcée des protons.

- La conductivité de la membrane est faible pour  $\lambda_m$  inférieur à 5, au-delà de 5, la membrane devient plus conductrice puisque les groupements hydratés commencent à se relier sans coalescence, Figure 2-4.
- Pour  $\lambda_m \geq 6$  : L'accumulation des molécules d'eau ressemble à l'accumulation des gouttes d'eau pour former au fur et à mesure un film continu d'eau, on parle alors de formation d'une phase continue, la mobilité des protons est semblable à celle observée dans le cas de la mobilité dans un volume d'eau, sans présence de Nafion.

#### 2.3.5.3 Mécanisme de transport de l'eau dans la membrane

Dans le cas d'une pile PEMFC fonctionnant à basse température, l'eau provient de l'humidification des réactifs au niveau de l'anode et produite par la recombinaison de  $H_2$  et de  $O_2$  au niveau de la cathode. La différence de concentration de l'eau entre l'anode et la cathode favorise la diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode, ce qui maintient, dans le cas idéal, la membrane à un niveau d'hydratation acceptable. Toutefois, on observe un autre phénomène au niveau de l'anode, les ions  $H^+$  qui sont transférés de l'anode vers la cathode déplacent avec eux des molécules d'eau, c'est le phénomène d'électrosmose [19], l'anode se trouve ainsi déshydratée. En mode de fonctionnement stationnaire, il se produit une évacuation de l'eau avec l'air aux interfaces des électrodes, l'eau traverse ainsi l'anode sous l'appellation de rétrodiffusion. Dans le cas du fonctionnement de la pile à des températures supérieures à 60 °C, l'écoulement de l'air chaud provoque au niveau de la cathode aussi une déshydratation, c'est dans ce cas qu'on procède à une humidification externe de l'air (ou de  $O_2$ ) ou même de  $H_2$  qui alimente la pile [19]. Un problème additionnel aux phénomènes précédents, est le maintien d'une hydratation constante tout le long de la membrane, même si on assure une hydratation adéquate aux niveaux de l'anode et de la cathode. Les phénomènes électrochimiques et d'évaporation peuvent accentuer soit une déshydratation soit un excès d'eau. Ce problème est soluble par une optimisation de tous les éléments de la pile.

#### 2.3.5.4 Résistivité ou conductivité ionique de la PEMFC

Les performances d'une pile dépendent, entre autres, de la facilité avec laquelle le proton parvient à traverser la couche de la membrane de l'anode à la cathode;

on parle de la conductivité ionique qui dépend de la teneur en eau. En effet, les protons ne peuvent migrer sous l'effet du champ électrique que s'ils possèdent autour d'eux un cortège d'eau de solvatation (environ 2 à 5 molécules d'eau par proton). Cette caractéristique est très importante lors de la mise au point de la pile, compte tenu des flux d'eau à gérer. L'importance de la conductivité ionique de la membrane résulte d'un équilibre structural entre la chaîne hydrocarbonée hydrophobe et le groupement d'acide sulfonates, il faut ajouter que l'effet de gonflement de la membrane sous l'effet d'une absorption importante d'eau, en mode de fonctionnement ou en préparation de la membrane pour une hydratation spécifique, résulte d'une conception liée à la structure hydrophobe et à la structure hydrophile.

Pour décrire cette conception, le paramètre judicieux est le poids équivalent de la membrane  $M_m$  c'est-à-dire la masse de la membrane par mole de sites actifs, qui est donnée par la relation [22]

$$M_m \left( \text{g}_{\text{sèche}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3^-}^{-1} \right) = 100 \cdot N_{\text{PTFE}} + 446 \quad (2.2)$$

Où  $N_{\text{PTFE}}$  nombre de groupement du tétrafluoroéthylène dans la chaîne carbonée  
De l'augmentation de  $M_m$  résulte :

- Une grande durabilité
- Une conductivité ionique réduite, due à une réduction de l'acidité de la chaîne.
- Une réduction du taux d'hydratation due à la réduction des sites sulfonés.

#### 2.3.5.5 Perméation gazeuse

C'est une propriété qui détermine l'étanchéité de la membrane. Elle représente le flux de gaz traversant la membrane soumise à un gradient de pression de ce même gaz par unité de surface et d'épaisseur de la membrane [23].

#### 2.4 Aspect de modélisation du fonctionnement d'une pile à combustible

Bien que les approches de modélisation puissent varier, elles sont développées pour l'estimation des performances, en puissance électrique, via l'évaluation des

courbes de polarisation et de la puissance développée en fonction de la densité de courant.

Deux approches de modélisation existent dans la littérature [7, 24, 25], la première approche inclut les modèles mécanistes, qui visent à simuler le transfert de masse, de chaleur et les phénomènes électrochimiques dans la PAC. Certains de ces modèles sont focalisés sur la modélisation des composants spécifiques de la PAC, comme l'anode, la cathode, la membrane, tandis que d'autres visent à présenter une simulation complète de la pile. Ces modèles reposent sur l'élaboration d'équations analytiques se basant sur des principes fondamentaux de la physique et de chimie, pour décrire les phénomènes qui se déroulent au niveau de la PAC. Les pionniers dans ce genre de modélisation sont Bernardi et Verbrugge [26] et Springer et al. [27]. Les deux modèles développés supposent que la cellule fonctionne à l'état stationnaire et isotherme. Ces modèles permettent d'expliquer les processus fondamentaux qui se produisent dans les systèmes de PAC et par conséquent peuvent servir comme un outil pour la conception et l'optimisation de différents composants d'une PAC. Les modèles mécanistes sont généralistes et sont valides pour un large domaine de variations des conditions opératoires, ils sont d'avantage utilisés pour la compréhension de la pile et son optimisation [28], néanmoins, il existe des phénomènes dans la PAC dont la modélisation nécessite d'autres types de modèles pour cerner leur complexité.

La deuxième approche inclut les modèles qui sont basés sur les équations semi empiriques, qui sont appliquées pour prévoir l'effet de différents paramètres d'entrée sur les caractéristiques courant-tension de la PAC, sans examiner en détail les phénomènes physiques et électrochimiques impliqués dans l'opération d'oxydoréduction. Ces modèles sont largement utilisés mais ne sont pas généralistes dans la description des phénomènes de surtensions au niveau d'une pile.

De nombreux modèles sont disponibles pour la PAC. Nous avons regroupés l'essentiel de ces modèles au Tableau 2-3, suivant le type de modèle : mécaniste et empirique. Nous pouvons résumer la caractéristique de ces modèles suivants les critères suivants [29] :

- La dimensionnalité 1D, 2D ou 3D : la géométrie de la pile dans la majorité des modèles est linéaire sur une seule dimension, Les modèles en 2D et 3D

ont été développés pour proposer des améliorations de la performance de la PAC liée à sa géométrie, notamment pour les différentes formes des canaux de gaz [28].

- **Modèle dynamique et statique** : le modèle est temporel ou non, certains phénomènes sont intégrés dans le modèle pour rendre compte du vieillissement de la membrane ou de la dégradation des matériaux en fonction du nombre d'heures d'utilisation.
- **Formalisme cinétique** : la cinétique aux niveaux des électrodes est modélisée soit par les équations de type Tafel ou par le formalisme de Butler-Volmer.

**Tableau 2-3 : Compilation de modèle de simulation pour une PAC**

<b>Modèle analytique</b>	<b>Modèle semi-empirique</b>
Bernardi et al. [26]	Springer et al. [27]
Bernardi et al. [30]	Nguyen et al. [34]
Okada et al. [31]	Correal et al. [35, 36]
Wohr et al. [32]	Cirincione et al. [37]
Eikerling and Kornyshev [33]	Pasricha and Shaw [38]

Une analyse détaillée des modèles, qui décrivent les surtensions au niveau des éléments d'une pile à combustible à hydrogène, nous a permis de trouver une expression très aboutie de la tension délivrée. Nous avons combiné les modèles compilés au Tableau 2-3 avec les modèles de Amphlett & al. [39, 40], Mann et al. [41], Cownden et al. [42], Hamelin et al. [43], Rowe et al. [44], Fowler et al. [45], Berning et Djilali [46], Siegel et al. [47], avec le modèle de Thampan et al. [48] qui propose une analyse des phénomènes catalytiques et de diffusion.

## 2.5 Modèle électrochimique d'une PEMFC

L'expression mathématique qui exprime la valeur de la tension électrique développée par la PEMFC est déduite de la représentation en circuit électrique équivalent du fonctionnement de la pile [49]:

$$E_{FC} = E_{rev} - \eta_{anode} - \eta_{cathode} - \eta_{ohm} - \eta_{interface} \quad (2.3)$$

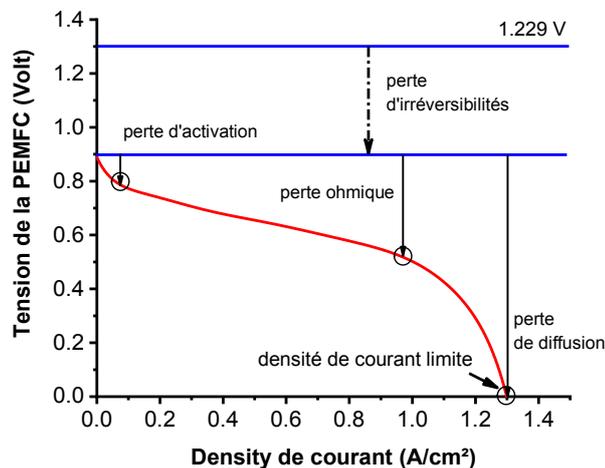
$E_{rev}$  est le maximum de potentiel électrique délivrée par la PEMFC en circuit ouvert sans présence de courant [26, 50]

$$E_{rev} = 1.229 - 8.451 \cdot 10^{-4} \cdot (T_{FC} - 298.15) + 4.308 \cdot 10^{-5} \cdot T_{FC} \quad (2.4)$$

$$\cdot \log(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5} / p_{H_2O})$$

$p_{H_2}$  (atm),  $p_{O_2}$  (atm),  $p_{H_2O}$  (atm): pressions partielles de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau, respectivement.  $T_{FC}$  (K) température de fonctionnement de la pile.

L'intérêt majeur de cette représentation, est qu'elle fait ressortir les différents termes de chute de tension, dépendant de l'intensité de courant, ces chutes sont identifiables dans la courbe de performance, Figure 2-5.



**Figure 2-5: Courbe de performance théorique et pertes de tension en fonction de la densité de courant.**

On distingue les pertes de tension suivantes :

**Les pertes d'irréversibilités.** Cette perte d'énergie résulte de la perte d'approvisionnement en carburant qui passe par l'électrolyte, et dans une moindre mesure, des électrons de conduction à travers l'électrolyte.

**Les pertes d'activation.** Ces pertes se manifestent dans la zone active, siège des deux demi-réactions d'oxydoréduction. C'est la zone de couplage des phénomènes électriques, chimiques et de transferts de masse. La chute de tension est fortement non linéaire.

**Les pertes ohmiques.** Cette chute de tension est la résistance au flux d'électrons à travers le matériau des électrodes et les diverses interconnexions, ainsi que la résistance au flux d'ions à travers l'électrolyte. Cette chute de tension est essentiellement proportionnelle à la densité de courant, quasi linéaire.

**Les pertes de diffusion.** Celles-ci résultent de la modification de la concentration des réactifs à la surface des électrodes.

Le fonctionnement de la pile à combustible dépend de la sélectivité de la membrane à conduire les ions d'hydrogène, c'est-à-dire les protons, et non les électrons. Lorsque la membrane permet le passage de l'hydrogène de l'anode à la cathode, ou de l'oxygène de la cathode à l'anode, on parle alors de phénomène de croisement de gaz (gas crossover), la recombinaison des gaz génère une quantité d'eau qui bloque les pores de la couche catalytique et court-circuite le fonctionnement normal de la PAC. Le phénomène de croisement de gaz dégrade les performances de la PAC, et une perte de tension apparaît, nommé potentiel mixte qui réduit la tension en circuit ouvert de la PAC. Le croisement de gaz se produit si la qualité de la membrane est détériorée ou de mauvaise fabrication [51].

## 2.6 Modélisation des surtensions

### 2.6.1 Surtension d'activation

Les pertes d'activation sont dues à la lenteur du démarrage de la réaction chimique au niveau de la surface de l'électrode. Il existe une surtension anodique et cathodique. L'expression de la surtension anodique et cathodique est dérivée des travaux de Thampan et al. [48], chaque expression regroupe les surtensions causées par la cinétique catalytique et par le phénomène de diffusion.

Surtension au niveau de l'anode [volt] :

$$\eta_{\text{anode}} = \frac{R_g \cdot T_{\text{FC}}}{\alpha_{\text{anode}} \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left[ 0.5 \cdot \left( \frac{J_{\text{anode}}/J_{\text{anode},0}}{1 - J_{\text{anode}}/J_{\text{anode},L}} \right) \right] \quad (2.5)$$

Surtension au niveau de la cathode [volt] :

$$\eta_{\text{cathode}} = \frac{R_g \cdot T_{\text{FC}}}{\alpha_{\text{cathode}} \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left[ 0.5 \cdot \left( \frac{J_{\text{cathode}}/J_{\text{cathode},0}}{1 - J_{\text{cathode}}/J_{\text{cathode},L}} \right) \right] \quad (2.6)$$

$\alpha_{\text{anode}} = 0.5$ ,  $\alpha_{\text{cathode}} = 1$ , coefficient d'échange ou facteur de symétrie pour l'anode et pour la cathode, respectivement.  $J_{\text{anode},0}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $J_{\text{cathode},0}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ), densité de courant d'échange, anodique et cathodique, respectivement.  $J_{\text{anode},L}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $J_{\text{cathode},L}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ), densité de courant limite, anodique et cathodique, respectivement.

La convention de signe résulte d'une concertation des électrochimistes admettant que pour l'anode le courant parcourant l'électrode est positif et le potentiel d'électrode est également positif, tandis que le courant au niveau de la cathode est négatif ainsi que le potentiel d'électrode [52].

### 2.6.2 Expressions des densités de courant

La densité de courant peut être exprimée suivant la section droite de la MEA, notée  $J$ , ou par rapport à la surface effective du catalyseur dans le volume de l'électrode, notée  $J^*$ , il existe une relation entre  $J$  et  $J^*$  :

$$J = \gamma_M \cdot J^* \quad (2.7)$$

$$J_0 = \gamma_M \cdot J_0^* \quad (2.8)$$

$J_0$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ), densité de courant d'échange par rapport à la section de la MEA,  $J_0^*$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ) densité de courant d'échange, par rapport à la surface effective de l'électrode.

Le paramètre  $\gamma_M$ , coefficient de rugosité, permet de rendre compte de la différence géométrique qui peut exister pour les électrodes, couramment exprimé comme suite [52] :

$$\gamma_M = \frac{\text{surface active de l'électrode}}{\text{section droite de l'électrode}} \quad (2.9)$$

Les densités de courant limite sont définies de la manière suivante [30, 48, 53] :

Au niveau de l'anode:

$$J_{\text{anode},0} = \gamma_{\text{MA}} \cdot J_{\text{anode},0,\text{ref}}^* \cdot (1 - \theta_{\text{CO}_2})^2 \cdot \left( \frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2}^{\text{réf}}} \right) \cdot \exp \left[ \frac{-E_{\text{anode,eff}}}{R_g} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{FC}}} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (2.10)$$

Au niveau de la cathode :

$$J_{\text{cathode},0} = \gamma_{\text{MC}} \cdot J_{\text{cathode},0,\text{ref}}^* \cdot \left( \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}^{\text{réf}}} \right) \cdot \left( \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}^{\text{réf}}} \right) \cdot \exp \left[ \frac{-E_{\text{cathode,eff}}}{R_g} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{FC}}} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (2.11)$$

$J_{\text{anode},0,\text{ref}}^*$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $J_{\text{cathode},0,\text{ref}}^*$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ) densité de courant d'échange aux conditions de référence, par rapport à la surface active du catalyseur, au niveau anodique et au niveau cathodique, respectivement.  $c_{\text{H}_2}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $c_{\text{H}_2}^{\text{réf}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) concentrations en  $\text{H}_2$  globales et aux conditions de référence, respectivement.  $c_{\text{O}_2}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $c_{\text{O}_2}^{\text{réf}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) concentrations en  $\text{O}_2$  globales et aux conditions de référence, respectivement.  $E_{\text{anode,eff}}$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $E_{\text{cathode,eff}}$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) énergie d'activation effective au niveau de l'anode et de la cathode, respectivement.  $T_{\text{ref}} = 298 \text{ K}$ , température de référence,  $\theta_{\text{CO-S}}$  fraction surfacique en sites occupés par le composé CO-S, ce paramètre nous permet de prendre compte de l'empoisonnement du catalyseur par les composées parasites. Dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène pur ce paramètre est estimé à zéro.  $\gamma_{\text{MA}}$  facteur de rugosité de l'électrode au niveau de l'anode,  $\gamma_{\text{MC}}$  facteur de rugosité de l'électrode au niveau de la cathode.

On admet que les concentrations des protons au niveau de l'anode et de la cathode restent constantes [53], et que le rapport de la concentration en  $\text{H}_2$  par rapport à la concentration à l'état de référence sont identiques, aussi pour les concentrations en  $\text{O}_2$ . On aboutit aux relations suivantes :

$$\left( c_{\text{H}_2} / c_{\text{H}_2}^{\text{réf}} \right) = \left( c_{\text{H}^+} / c_{\text{H}^+}^{\text{réf}} \right) = \left( c_{\text{O}_2} / c_{\text{O}_2}^{\text{réf}} \right) = 1 \quad (2.12)$$

Les densités de courant d'échange anodique et cathodique sont exprimées suivant les relations suivantes [48] :

Densité de courant d'échange anodique :

$$J_{\text{anode},0} = \gamma_{\text{MA}} \cdot J_{\text{anode},0,\text{ref}}^* \cdot \exp \left[ \frac{-E_{\text{anode,eff}}}{R_g} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{FC}}} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (2.13)$$

$J_{\text{anode},0}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ), densité de courant d'échange anodique, par rapport à la surface géométrique de la PAC.

Densité de courant d'échange cathodique :

$$J_{\text{cathode},0} = \gamma_{\text{MC}} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{\text{cathode,eff}}}{R_g} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{FC}}} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \cdot J_{\text{cathode},0,\text{ref}}^* \quad (2.14)$$

$J_{\text{cathode},0}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ) densité de courant d'échange cathodique, par rapport à la surface géométrique de la PAC.

En absence de donnée sur le facteur de rugosité on admet que  $\gamma_{\text{MA}} = \gamma_{\text{MC}} = \gamma_{\text{M}} = 100$ , comme suggéré par Ramousse et al. [52]. Un exemple de données est présenté au Tableau 2-4 pour différents matériaux d'électrode. Pour le modèle développé dans cette thèse les données utilisées sont regroupées au Tableau 2-5.

**Tableau 2-4 : Densité de courant d'échange pour quelques matériaux d'électrode [54]**

Matériau d'électrode	Densité de courant d'échange ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	Coefficient d'échange $\alpha(-)$
Pt	$2.8 \times 10^{-7}$	0.48
PtO/Pt	$1.7 \times 10^{-10}$	0.46
FePc	$1.3 \times 10^{-7}$	-
PtFe/C	$2.15 \times 10^{-7}$	0.55
$\text{Ru}_x\text{Se}_y$	$2.22 \times 10^{-8}$	0.52
$\text{Ru}_x\text{Fe}_y\text{Se}_z$	$4.47 \times 10^{-8}$	0.51

**Tableau 2-5 : Paramètres utilisés pour modéliser les densités de courant d'échange [48].**

Paramètre	Valeur
$E_{\text{anode,eff}}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	18 000
$E_{\text{cathode,eff}}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	76 000
$J_{\text{anode},0,\text{ref}}^*$ ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$1.0 \times 10^{-3}$
$J_{\text{cathode},0,\text{ref}}^*$ ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$1.0 \times 10^{-11}$

### 2.6.2.1 Expressions des densités de courant limites

Les expressions pour les densités de courant limites sont issues de Thampan et al. [48], Fontès [55] [56].

Au niveau de l'anode :

$$J_{\text{anode,L}} = \frac{2 \cdot F \cdot D_{\text{H}_2,\text{anode}}^{\text{eff}} \cdot c_{\text{H}_2,\text{anode}}}{\delta_{\text{GDL},\text{anode}}} \quad (2.15)$$

Au niveau de la cathode :

$$J_{\text{cathode,L}} = \frac{4 \cdot F \cdot D_{\text{O}_2,\text{cathode}}^{\text{eff}} \cdot c_{\text{H}_2,\text{cathode}}}{\delta_{\text{GDL},\text{cathode}}} \quad (2.16)$$

$D_{\text{H}_2,\text{anode}}^{\text{eff}}(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ ,  $D_{\text{O}_2,\text{cathode}}^{\text{eff}}(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  coefficient effectif de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement.  $\delta_{\text{GDL},\text{anode}}(m)$ ,  $\delta_{\text{GDL},\text{cathode}}(m)$  épaisseur de la couche de diffusion au niveau de l'anode et de la cathode, respectivement.

Les coefficients effectifs de diffusion pour l'espèce  $k$  sont exprimés suivant les équations généralisées proposées par Bird et al. [57] et par Bruggman et al. [58] :

$$D_{ij}^{\text{eff}}(\text{cm}^2/\text{s}) = \frac{a}{p} \cdot \left( \frac{T}{\sqrt{T_{c,i} \cdot T_{c,j}}} \right)^b \cdot (p_{c,i} \cdot p_{c,j})^{1/3} \cdot (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{5/12} \quad (2.17)$$

$$\cdot \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \cdot \varepsilon^{3/2}$$

$a = 3.640 \times 10^{-4}$  et  $b = 2.334$  pour les composés  $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$

$T_{c,i}(K), T_{c,j}(K)$  température critique de l'espèce  $i$  et  $j$  respectivement,  $p_{c,i}(\text{atm}), p_{c,j}(\text{atm})$  pression critique de l'espèce  $i$  et  $j$  respectivement.  $M_k(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$  masse moléculaire pour l'espèce  $k$ ,  $\varepsilon$  porosité du milieu, de la couche de diffusion.

Les données utilisées pour la PAC sont résumées au Tableau 2-6.

**Tableau 2-6 : Propriétés utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion binaire.**

Espèce	M (g · mol <sup>-1</sup> )	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)
H <sub>2</sub>	2.016	33.19	1.313
O <sub>2</sub>	31.999	154.58	5.043
N <sub>2</sub>	28.013	126.2	3.4
H <sub>2</sub> O	18.015	647.96	22.064

La concentration d'hydrogène effective au niveau du site catalytique de l'anode (membrane/anode) peut, en première approximation, être traduite comme la concentration d'hydrogène à l'interface gaz – eau par l'équation suivante [49]:

$$c_{\text{H}_2,\text{anode}} = \frac{p_{\text{H}_2}^*}{1.09 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{77}{T_{\text{FC}}}\right)} \quad (2.18)$$

La concentration en oxygène dissous à l'interface gaz/liquide est reliée à la pression partielle selon la loi d'Henry [49] :

$$c_{O_2, cathode} = \frac{p_{O_2}^*}{5.08 \times 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{498}{T_{FC}}\right)} \quad (2.19)$$

Les paramètres à estimer sont les pressions partielles au niveau de l'interface du catalyseur  $p_{H_2}^*$ ,  $p_{O_2}^*$ , dont les expressions seront détaillées dans la section dédiée à l'estimation de la composition des gaz.

### 2.6.3 Surtension ohmique

Une cellule d'une PAC est un assemblage de plusieurs matériaux, et chaque matériau lui confirme une propriété physico chimique spécifique, la progression du phénomène de transfert de masse, d'écoulement de fluide, et de transfert de chaleur, dépendent de ces propriétés physico-chimiques.

Les pertes ohmiques se situent dans tous les conducteurs et les contacts interraciaux de la pile, aussi bien dans l'électrolyte que dans les électrodes. Ces phénomènes sont généralement bien modélisés par l'approche des circuits électriques par des résistances constantes et linéaires [55]. Les phénomènes de conduction qui interviennent dans une PAC sont de type électronique, pour la plaque bipolaire et les électrodes, et protonique pour la membrane polymère solide. La conduction protonique constitue l'essentielle des pertes ohmiques. Nous négligerons les pertes de type électronique. L'équation générale de la surtension ohmique s'écrit suivant la loi classique d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = I_{FC} \cdot R^{H^+} = I_{FC} \cdot \frac{L_{mem}}{\sigma_m \cdot A_{cell}} = I_{FC} \cdot r_m \cdot \frac{L_{mem}}{A_{cell}} \quad (2.20)$$

$R^{H^+}$  résistance protonique de la membrane (ohm),  $\sigma_m$  conductivité protonique de la membrane ( $S \cdot m^{-1}$ ) ou  $(\Omega \cdot m)^{-1}$ ,  $r_m$  résistivité protonique de la membrane ( $\Omega \cdot m$ ),  $L_{mem}$  épaisseur de la membrane (m),  $I_{FC}$  intensité de courant électrique (Amp).

La conductivité protonique de la membrane est un paramètre critique pour le développement des applications de la PAC. Cette importance est mise en exergue dans les situations où intervient une variation des conditions opératoires de fonctionnement comme la variation de la température et du taux d'humidité et des variations de charge qui influent directement sur le taux de consommation de l'hydrogène et asservissent de ce fait le taux et le système d'humidification de la

membrane. Pour la conductivité de la membrane Nafion nous adoptons le formalisme de Mann et al. [41] :

$$1/\sigma_m = \frac{181.6 \cdot \left(1 + 0.03 \cdot J_{FC} + 0.062 \cdot \left(\frac{T_{FC}}{303}\right)^2 \cdot J_{FC}^{2.5}\right)}{(\lambda_m - 0.634 - 3 \cdot J_{FC}) \cdot \exp\left[4.18 \cdot \left(\frac{T_{FC} - 303}{T_{FC}}\right)\right]} \quad (2.21)$$

$\lambda_m$  le taux d'hydratation de la membrane, une valeur de 7 correspond à une membrane sèche, 14 à une membrane bien hydratée, et 22 à une membrane noyée. Le taux d'hydratation de la membrane est un paramètre qui contrôle la facilité avec laquelle le proton peut atteindre les sites catalytiques et de ce fait participer à l'échange d'électron et poursuivre ainsi la réaction cinétique. Il existe deux corrélations importantes, la corrélation de Kulikovsky et al. [59] à 80 °C :

$$\lambda_m = 0.3 + 6[1 - \tanh(a_{H_2O} - 0.5)] + 3.9\sqrt{a_{H_2O}} \left[1 + \tanh\left(\frac{a_{H_2O} - 0.89}{0.23}\right)\right] \quad (2.22)$$

Pour  $1 < a_{H_2O} < 3$

et la corrélation de Springer et al. [27] à 30 °C :

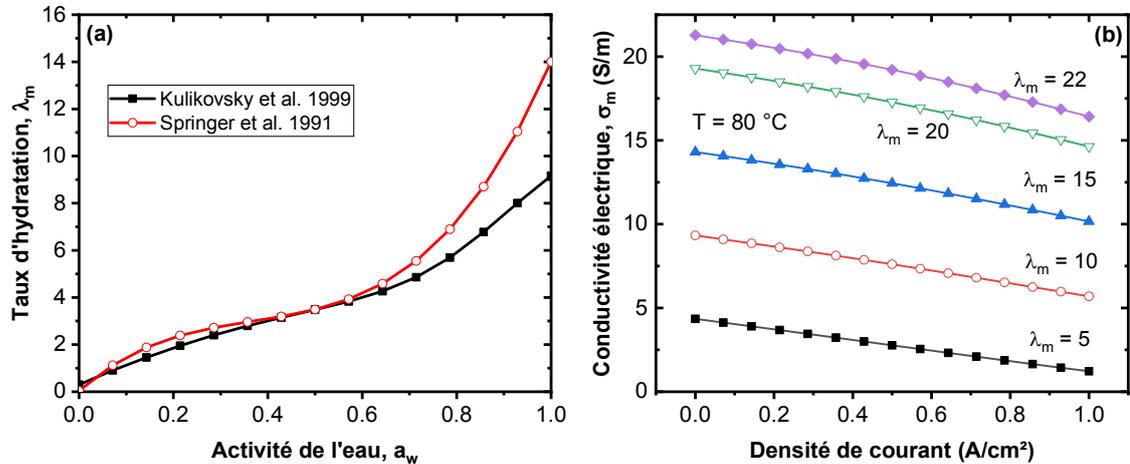
$$\lambda_m = \begin{cases} 0.043 + 17.81 \cdot a_{H_2O} - 39.85 \cdot a_{H_2O}^2 + 36.0 \cdot a_{H_2O}^3, & 0 < a_{H_2O} \leq 1 \\ 14 + 1.4 \cdot (a_{H_2O} - 1), & 1 < a_{H_2O} < 3 \\ 16.8, & a_{H_2O} = 3 \\ 22, & a_{H_2O} > 3 \end{cases} \quad (2.23)$$

$a_{H_2O}$  activité au sens thermochimique de l'eau définie par la relation suivante :

$$a_{H_2O} = \frac{x_{H_2O}}{p_{H_2O}^{sat}} \cdot p = \frac{c_{H_2O}}{p_{H_2O}^{sat}} \cdot R \cdot T_{FC} \quad (2.24)$$

$x_{H_2O}$  composition molaire de l'eau,  $p_{H_2O}^{sat}$ (atm) pression de saturation de la vapeur d'eau en équilibre,  $R = 8.314$  (J · mole<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>) constante universelle des gaz parfaits.

Nous avons représenté les deux corrélations sur la Figure 2-6 (a) et nous avons utilisé l'équation précédente pour évaluer l'influence du taux d'hydratation et de la densité de courant sur la conductivité de la PEMFC Figure 2-6 (b).



**Figure 2-6 : (a) Taux d'hydratation en fonction de l'activité de l'eau (b) conductivité de la membrane Nafion en fonction de la densité de courant.**

La teneur en eau de la membrane dépend du taux l'humidité du gaz [60]. L'humidité est exprimée par l'activité  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  de l'eau qui est définie comme le rapport entre la pression partielle de l'eau et la pression de saturation, on peut de cette manière introduire la notion de l'activité de l'eau dans la membrane, déviation de la valeur de la concentration par rapport à l'idéalité. Dans le cas où l'activité de l'eau est inaccessible la valeur prise par défaut est de 1 ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ )[52].

Il existe une relation entre la concentration l'eau dans la membrane et le taux d'hydratation :

$$c_{\text{H}_2\text{O},m} = \frac{\rho_m^{\text{sèche}} \cdot \lambda_m}{M_m} \quad (2.25)$$

$c_{\text{H}_2\text{O},m}$  (mol · m<sup>-3</sup>) concentration de l'eau dans la membrane,  $\rho_m^{\text{sèche}}$  (g<sub>sèche</sub> · m<sup>-3</sup>) masse volumique de la membrane sèche.

On suppose que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait, ainsi la pression de saturation est connue et s'exprime en fonction de la température [18]:

$$\log_{10} p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = -2.1794 + 0.02953 \cdot (T_{FC} - 273.15) - 9.1837 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{FC} - 273.15)^2 + 1.445 \cdot 10^{-7} \cdot (T_{FC} - 273.15)^3 \quad (2.26)$$

Les deux expressions précédentes (2.25) et (2.26) sont utilisées soit pour obtenir la composition de l'eau à partir de la pression et de l'activité, soit à partir de la fraction molaire en eau et la pression, pour obtenir la valeur de l'activité de l'eau. Dans le cas idéal il est possible de supposer que l'activité de l'eau est égale à un,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , c'est le cas pour cette étude afin de réduire le temps de calcul.

#### 2.6.4 Surtension aux interfaces

Pour la modélisation de ce paramètre, nous avons opté pour l'équation proposée par Kim & al. [61] :

$$\eta_{\text{interface}} = m \cdot \exp(8 \cdot J_{FC}) \quad (2.27)$$

$$m = \begin{cases} 1.1 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-6} \cdot (T_{FC} - 273.15) & T_{FC} \geq 312.5 \text{ K} \\ 3.3 \cdot 10^{-3} - 8.2 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{FC} - 273.15) & T_{FC} < 312.5 \text{ K} \end{cases} \quad (2.28)$$

La densité de puissance électrique de la PAC en stack est estimée comme suite :

$$P_{\text{stack,FC}} = N_{\text{cellule}} \cdot I_{FC} \cdot E_{FC} \quad (2.29)$$

Avec  $N_{\text{cellule}}$  le nombre de cellule mise en stack.

### 2.7 Modèle Dynamique de la pile à combustible

La modélisation dynamique de la PAC est importante pour le dimensionnement d'un système énergétique flexible et adaptatif aux changements qui peuvent se produire au niveau de la charge, variation de la consommation électrique à la sortie de la pile, ou variation des conditions opératoires, température, pression, concentration d'hydrogène ou d'oxygène. Dans ce cas précis des équations supplémentaires doivent être misent en œuvre pour traduire l'aspect dynamique de la PAC. L'aspect dynamique requiert un choix des paramètres qui servent à l'approche concertée de modélisation. L'approche classique utilisée par Correa et al. [36] reste un outil de choix pour étudier la réponse temporelle de la PAC. Le modèle dynamique s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dv_d}{dt} = \frac{I_{PAC}}{C} - \frac{v_d}{\tau} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned}\tau &= C \cdot R_a = C \cdot (R_{act} + R_{con}) \\ &= C \cdot (\eta_{anode} + \eta_{cathode} + \eta_{interface})/I_{FC}\end{aligned}\quad (2.31)$$

Avec  $I_{PAC}$  courant électrique et  $v_d$  la variation dynamique de la PAC,  $C$  (Farad) la capacitance équivalente,  $R_{act}$ ,  $R_{con}$  retard de premier ordre pour la tension d'activation et de concentration, respectivement. D'après Correa et al. [36] le retard de premier ordre est causé par le phénomène de la double couche électrique qui se manifeste aux niveaux des interfaces des électrodes, lié à la présence d'espèces chargées de part et d'autre du lieu de la réaction.  $R_a$  est la résistance équivalente et  $\tau$  la constante de temps.

## 2.8 Composition des gaz à l'entrée et à la sortie de la PAC

Pour simplifier les notations les termes « in » et « out » font référence à l'entrée et à la sortie de la pile, et les lettres « a » et « c » font référence à l'anode et à la cathode respectivement. La composition de l'eau à l'entrée de la PAC s'écrit comme suite :

$$x_{H_2O|in} = p_{H_2O}/p_{in} \quad (2.32)$$

On suppose un équilibre mécanique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau, la composition de l'eau saturée à l'entrée de la PAC est définie par la relation suivante :

$$x_{H_2O|in}^{sat} = p_{H_2O}^{sat}/p_{in} \quad (2.33)$$

Il est possible d'utiliser l'air à l'entrée de la PAC comme source d'oxygène ou d'utiliser l'oxygène pur. Pour des conditions de sécurité, il est conseillé d'utiliser l'air pour ne pas saturer l'atmosphère par de l'oxygène au risque d'aboutir à un système explosif.

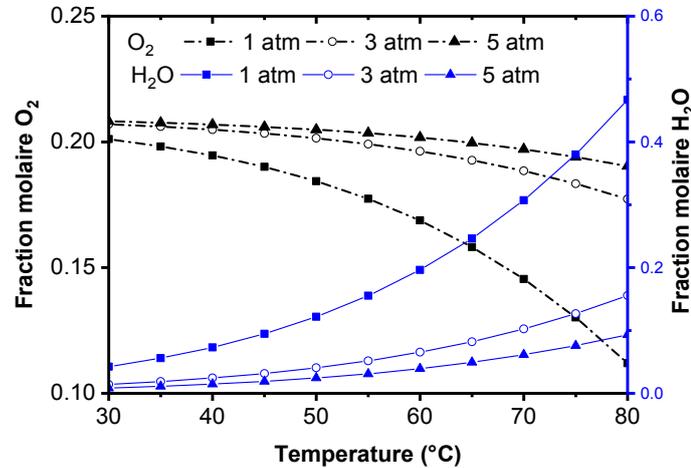
Au niveau de la cathode, l'air est considéré comme un gaz parfait, avec un pourcentage constant entre l'oxygène et l'azote dans un rapport de 79/21 de composition, nous avons :

$$x_{H_2O|in} + x_{O_2|in} + x_{N_2|in} = 1 \quad (2.34)$$

Par déduction nous aurons :

$$x_{O_2|in} = (1 - x_{H_2O|in})/(1 + 79/21) \quad (2.35)$$

Sur la Figure 2-7 on schématise l'évolution de la composition de l'eau et d'oxygène qui alimente la PAC, en fonction de la pression et la température d'entrée.



**Figure 2-7 : Flux molaire entrant en eau, au niveau du compartiment cathodique en fonction de la température et de la pression.**

Avec le même raisonnement on présente l'expression de la composition des gaz au niveau de l'anode et de la cathode comme suite :

Au niveau de l'anode, les gaz présents sont H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O :

$$x_{\text{H}_2|\text{in}}^a = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}|\text{in}}^a = 1 - \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{p_{\text{in}}}\right)_a \quad (2.36)$$

Au niveau de la cathode, les gaz présents sont O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

$$x_{\text{H}_2\text{O}|\text{in}}^c = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{p_{\text{in}}}\right)_c \quad (2.37)$$

$$x_{\text{O}_2|\text{in}}^c = (1 - x_{\text{H}_2\text{O}|\text{in}}^c) / (1 + 79/21) \quad (2.38)$$

Pour les calculs, dans le cas d'utilisation de l'air, il faut tenir compte de la présence d'une certaine quantité de vapeur d'eau [62], deux paramètres sont introduits pour accéder à l'influence du taux d'humidité, il s'agit de l'humidité relative et l'humidité absolue, définis par les relations suivantes :

L'humidité absolue :

$$\text{hum}_{\text{abs}} = \frac{m_{\text{vap.eau}}}{m_{\text{air.sec}}} \quad (2.39)$$

L'humidité relative :

$$\text{hum}_r = \frac{p_{\text{vap.eau}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} \quad (2.40)$$

$p_{\text{vap.eau}}$  (atm) est la pression de vapeur de l'eau,  $m_{\text{vap.eau}}$  masse de la vapeur d'eau contenue dans l'air,  $m_{\text{air.sec}}$  masse d'air sec. En introduisant les masses moléculaires de l'air  $MW_{\text{air}} = 29 \text{ (g} \cdot \text{mole}^{-1}\text{)}$  et de l'eau  $MW_{\text{air}} = 18 \text{ (g} \cdot \text{mole}^{-1}\text{)}$  et que la pression de l'air sec est déduite de la relation suivante :  $p = p_{\text{vap.eau}} + p_{\text{air.sec}} \Rightarrow p_{\text{air.sec}} = p - p_{\text{vap.eau}}$ ,  $p$  (atm) la pression totale du mélange air et eau. Nous aboutissons à l'équation suivante :

$$\text{hum}_{\text{abs}} = \frac{MW_{\text{vap.eau}} \cdot p_{\text{vap.eau}}}{MW_{\text{air.sec}} \cdot p_{\text{air.sec}}} = \frac{18}{29} \cdot \frac{p_{\text{vap.eau}}}{p - p_{\text{vap.eau}}} \quad (2.41)$$

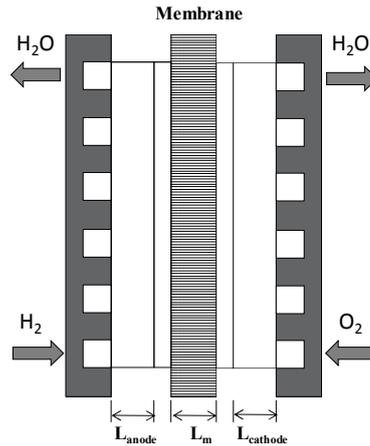
Dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène pur dans un flux de gaz humidifié nous avons la relation suivante :

$$\text{hum}_{\text{abs}} = \frac{MW_{\text{vap.eau}} \cdot p_{\text{vap.eau}}}{MW_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{18}{2} \cdot \frac{p_{\text{vap.eau}}}{p - p_{\text{vap.eau}}} \quad (2.42)$$

## 2.8.1 Composition des gaz dans les couches de diffusion anodique et cathodique

### 2.8.1.1 Diffusion dans les couches de diffusions anodique et cathodique

La théorie qui permet d'estimer les concentrations des espèces dans les couches de diffusion est complexe et ce n'est pas une tâche facile de prendre en compte tous les paramètres, les phénomènes et interférences qui existent ou qui peuvent exister. La majorité des auteurs [27, 30, 52, 63] utilisent le modèle de Stefan-Maxwell [64], qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus. La théorie permet d'exprimer les pressions effectives  $p_{\text{H}_2}^*$ ,  $p_{\text{O}_2}^*$ , en fonction de la variation des concentrations molaires des constituants du mélange gazeux  $c_i \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$  en fonction de leurs densités de flux molaires  $\dot{N}_i \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ . On considère le schéma de la PAC, Figure 2-8, avec  $L_{\text{anode}}$  épaisseur de l'anode et  $L_{\text{cathode}}$  épaisseur de la cathode aussi  $p_{\text{anode}}$  et  $p_{\text{cathode}}$  pression côté anode et pression coté cathode, respectivement.



**Figure 2-8 : Schématisation de la géométrie de la PAC**

En introduisant les fractions molaires  $x_k$  des composés dans le mélange, la relation de Stefan-Maxwell pour un transfert monodimensionnel suivant la dimension linéaire  $z$  (m) en régime permanent s'écrit de la manière suivante :

$$\nabla x_k = \sum_{j=1}^n \frac{(x_k \cdot N_j - x_j \cdot N_k)}{c_{\text{tot}} \cdot D_{kj}^{\text{eff}}} \quad (2.43)$$

$D_{kj}^{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion binaire effective,  $c_{\text{tot}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) concentration du mélange.

Au niveau de l'anode, les deux constituants qui interviennent sont l'hydrogène et l'eau à l'état de gaz, de l'équation Stefan-Maxwell (2.43) on déduit la relation suivante :

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}|_{\text{gas}} \Rightarrow \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^a}{dz} &= \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^a \cdot \dot{N}_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2} \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{tot}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}^{\text{eff}}} \quad (2.44) \\ &= \frac{R \cdot T}{p_{\text{anode}}} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^a \cdot \dot{N}_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2} \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}^{\text{eff}}} \end{aligned}$$

La concentration totale  $c_{\text{tot}} = p_{\text{anode}} / (R \cdot T)$  s'écrit suivant l'équation des gaz parfaits en fonction de la température et la pression au niveau de l'anode.

Le flux molaire de l'eau étant négligeable au niveau de l'anode  $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} \cong 0$ , nous obtenons ainsi la relation suivante :

$$\frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^a}{dz} = \frac{R \cdot T}{p_{\text{anode}}} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^a \cdot \dot{N}_{\text{H}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}^{\text{eff}}} \quad (2.45)$$

L'intégration de cette équation par rapport à la dimension linéaire  $z$  à partir du bord des canaux anodiques pour atteindre l'interface du catalyseur, côté anode s'écrit :

$$\int_{\text{canaux}}^{\text{interface}} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^a}{x_{\text{H}_2\text{O}}^a} = \frac{R \cdot T}{p_{\text{anode}}} \cdot \int_{z=0}^{L_{\text{anode}}} \frac{\dot{N}_{\text{H}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}^{\text{eff}}} dz \quad (2.46)$$

Suivant l'aspect électrochimique de la réaction d'oxydation au niveau de l'anode, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\dot{N}_{\text{H}_2} = N_{\text{cellule}} \cdot \frac{I}{2 \cdot F} \quad (2.47)$$

Avec  $I$ , l'intensité du courant électrique, et  $N_{\text{cellule}}$ , le nombre de cellule dans la PAC, par combinaison avec (2.44), et en admettant que  $N_{\text{cellule}} = 1$ , nous obtenons le résultat suivants :

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{interface}} = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{canaux}} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{anode}}} \cdot \frac{I \cdot L_{\text{anode}}}{2 \cdot F \cdot D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}^{\text{eff}}}\right) \quad (2.48)$$

$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{canaux}}$  la fraction molaire de l'eau au niveau des canaux de la cathode.

En suppose un mélange idéal de gaz parfaits, la somme des pressions partielles de chacun constituants est égale à la pression totale, et on remplace le terme interface par la « \* », nous aboutissons à la pression effective :

$$\frac{p_{\text{H}_2}^*}{x_{\text{H}_2}^*} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{x_{\text{H}_2\text{O}}^*} \Rightarrow p_{\text{H}_2}^* = p_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot \frac{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^*}{x_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad (2.49)$$

En utilisant l'équation (2.48) dans l'équation (2.49) nous avons la formule suivante :

$$p_{\text{H}_2}^* = p_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{anode}}} \cdot \frac{I \cdot L_{\text{anode}}}{2 \cdot F \cdot D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}^{\text{eff}}}\right) \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{canaux}}} - 1 \right] \quad (2.50)$$

Au niveau de la cathode, on suppose que l'oxygène provient d'une alimentation en air. Les constituants présents sont  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$  (gaz). L'équation Stefan-Maxwell (2.43) engendre les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}|_{\text{gas}} \Rightarrow \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^c}{dz} &= \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^c \cdot \dot{N}_{\text{O}_2} - x_{\text{O}_2} \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{tot}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}^{\text{eff}}} & (2.51) \\ &= \frac{R \cdot T}{p_{\text{cathode}}} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^c \cdot \dot{N}_{\text{O}_2} - x_{\text{O}_2} \cdot \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}^{\text{eff}}} \end{aligned}$$

Le flux molaire de l'eau est négligeable au niveau de la cathode  $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} \cong 0$ , nous obtenons ainsi la relation suivante :

$$\frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^c}{dz} = \frac{R \cdot T}{p_{\text{cathode}}} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^c \cdot \dot{N}_{\text{O}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}^{\text{eff}}} \quad (2.52)$$

L'intégration de cette équation par rapport à la dimension linéaire  $z$  à partir du bord des canaux cathodiques pour atteindre l'interface du catalyseur, côté cathode s'écrit :

$$\int_{\text{canaux}}^{\text{interface}} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}^c}{x_{\text{H}_2\text{O}}^c} = \frac{R \cdot T}{p_{\text{cathode}}} \cdot \int_{z=0}^{L_{\text{cathode}}} \frac{\dot{N}_{\text{O}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}^{\text{eff}}} dz \quad (2.53)$$

Par combinaison avec l'équation qui donne le flux molaire d'oxygène avec  $N_{\text{cellule}} = 1$  :

$$\dot{N}_{\text{O}_2} = N_{\text{cellule}} \cdot \frac{I}{2 \cdot F} \quad (2.54)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^* = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{canaux}} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{cathode}}} \cdot \frac{I \cdot L_{\text{cathode}}}{4 \cdot F \cdot D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}^{\text{eff}}}\right) \quad (2.55)$$

L'application de l'équation Stefan-Maxwell pour l'azote, le constituant inerte,  $\text{N}_2$ , avec la même démarche développée pour l'eau nous aboutissons à une équation semblable :

$$x_{\text{N}_2}^* = x_{\text{N}_2}^{\text{canaux}} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{cathode}}} \cdot \frac{I_c \cdot L_{\text{cathode}}}{4 \cdot F \cdot D_{\text{N}_2,\text{O}_2}^{\text{eff}}}\right) \quad (2.56)$$

$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{canaux}}$ ,  $x_{\text{N}_2}^{\text{canaux}}$  sont les fractions molaire de l'eau et de l'azote, respectivement, au niveau des canaux de la cathode et qui sont des grandeurs mesurables.

En utilisant les deux équations (2.34) et (2.35) pour le mélange ternaire  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$ , en supposant un équilibre de pressions partielles aux interfaces, nous pouvons déduire l'équation suivante :

$$\frac{p_{O_2}^*}{x_{O_2}^*} = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} \Rightarrow p_{O_2}^* = p_{H_2O}^* \cdot \frac{1 - x_{H_2O}^* - x_{N_2}^*}{x_{H_2O}^*} \quad (2.57)$$

En exploitant l'information donnée par l'équation  $x_{O_2|in} = (1 - x_{H_2O|in})/(1 + 79/21)$  et les deux formules pour  $x_{H_2O}^{interface}$  et  $x_{N_2}^{interface}$  nous pouvons écrire que :

$$p_{O_2}^* = p_{H_2O}^* \cdot \frac{1 - x_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^* \cdot (1 + 79/21)} \quad (2.58)$$

$$p_{O_2}^* = \frac{0.21 \cdot p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^{canaux} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T}{p_{cathode}} \cdot \frac{I_c \cdot L_{cathode}}{4 \cdot F \cdot D_{H_2O,O_2}^{eff}}\right)} - 1 \quad (2.59)$$

Les deux équations, qui permettent de calculer les pressions partielles effectives  $p_{H_2}^*, p_{O_2}^*$ , sont intéressantes dans le cas de l'optimisation de la géométrie de la pile et plus exactement pour le dimensionnement des épaisseurs des électrodes, puisque dans les deux termes des équations (2.58) et (2.59) apparaissent les termes des épaisseurs des électrodes. Toutefois, une approche purement empirique élaborée par Maxoulis et al. [49] révèle qu'une corrélation existe pour les termes en exponentielles pour  $p_{H_2}^*, p_{O_2}^*$  par rapport à la densité de courant. Les expressions mathématiques des pressions partielles  $p_{H_2}^*, p_{O_2}^*$  sont en fonction de la tension de vapeur de l'eau et la densité de courant [49] :

$$p_{H_2}^* = \frac{0.5 \cdot p_{H_2O}^{sat}}{\exp\left(\frac{1.653 \cdot J_c}{T_{FC}^{1.334}}\right) \cdot x_{H_2O}} - 1 \quad (2.60)$$

$$p_{O_2}^* = \frac{p_{H_2O}^{sat}}{\exp\left(\frac{4.192 \cdot J_c}{T_{FC}^{1.334}}\right) \cdot x_{H_2O}} - 1 \quad (2.61)$$

### 2.8.2 Bilan de matière

Pour que la PAC fonctionne sans interruption, il faut l'alimenter de manière continue en gaz réactif ( $H_2/Air$  ou  $H_2/O_2$ ). La composition à l'entrée est imposée par la source de gaz, et la consommation par la réaction chimique et le transport de l'eau [60]. Au démarrage, densité de courant nulle, il est nécessaire de suralimenter la PAC avec une quantité supérieure à la quantité minimale requise, pour vaincre les surtensions d'activation. On introduit la notion de stœchiométrie, définit comme

le rapport entre la quantité du composant actuel qui alimente la pile et la quantité requise :

$$\lambda = \frac{\text{débit actuel}}{\text{débit requis}} \quad (2.62)$$

Le bilan de matière peut facilement être établi en utilisant les équations de Larminie et al. [19]. Nous avons regroupés l'essentiel des équations au Tableau 2-7.

**Tableau 2-7 : Bilan de matière pour l'eau à l'entrée et à la sortie des canaux de la PAC.**

Flux massique (g/s)	Entrée de la PAC	N°
H <sub>2</sub>	$\dot{m}_{H_2 in} = \lambda_{H_2} \cdot \frac{MW_{H_2}}{2 \cdot F} \cdot I_{FC} \cdot N_{cellule}$	(2.63)
O <sub>2</sub>	$\dot{m}_{O_2 in} = \lambda_{O_2} \cdot \frac{MW_{O_2}}{4 \cdot F} \cdot I_{FC} \cdot N_{cellule}$	(2.64)
Air	$\dot{m}_{Air in} = \frac{\lambda_{Air}}{x_{O_2,Air}} \cdot \frac{MW_{Air}}{4 \cdot F} \cdot I_{FC} \cdot N_{cellule}$	(2.65)
Sortie de la PAC		
H <sub>2</sub>	$\dot{m}_{H_2 out} = (\lambda_{H_2} - 1) \cdot \frac{MW_{H_2}}{2 \cdot F} \cdot I_{FC} \cdot N_{cellule}$	(2.66)
O <sub>2</sub>	$\dot{m}_{O_2 out} = (\lambda_{O_2} - 1) \cdot \frac{MW_{O_2}}{4 \cdot F} \cdot I_{FC} \cdot N_{cellule}$	(2.67)
Air	$\dot{m}_{O_2 out} = \left[ (\lambda_{O_2} - 1) \cdot MW_{O_2} + \lambda_{O_2} \cdot \frac{1 - x_{O_2 out}}{x_{O_2 out}} \cdot MW_{N_2} \right] \cdot \frac{I_{FC} \cdot N_{cellule}}{4 \cdot F}$	(2.68)

$\dot{m}_{k|in}$  flux massique (g/s) à l'entrée de la PEMFC pour l'espèce  $k = H_2, O_2, H_2O$

$\dot{m}_{k|out}$  flux massique (g/s) à la sortie de la PEMFC pour l'espèce  $k = H_2, O_2, H_2O$

$MW_k$  masse molaire de l'élément  $k$  (g/mol)

$\lambda_k$  stœchiométrie de l'espèce  $k$ ,  $x_{O_2,Air}$  quantité d'oxygène dans l'air, dans le cas d'utilisation d'une alimentation en oxygène pure nous aurons  $\lambda_{O_2} = 2$  et  $x_{O_2,Air} = 1$ , dans le cas d'utilisation d'air  $\lambda_{O_2} = 2$  et  $x_{O_2,Air} = 0.21$

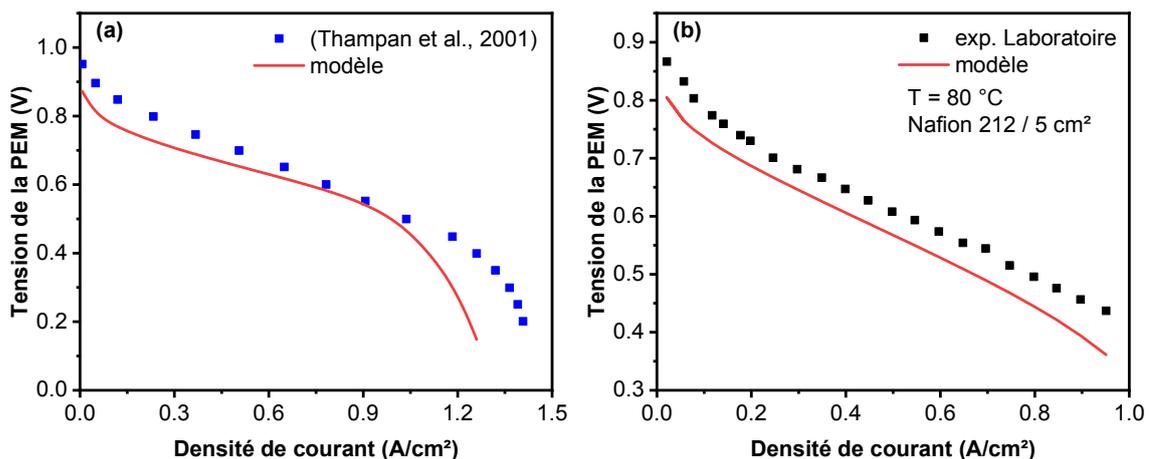
## 2.9 Validation expérimentale du modèle de la pile à combustible

Pour la validation du modèle de la PAC nous avons utilisé les données de Thampan et al. [48],  $\frac{p_{H_2}}{p_{O_2}} = \frac{3}{3}$ ,  $A_{cell} = 5 \text{ cm}^2$ ,  $L_m = 125 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\epsilon_{GDL} = 0.5$ ,  $\delta_{GDL} = 250 \text{ }\mu\text{m}$ . Il s'agit de s'assurer que la mise en forme du code de calcul n'engendre pas un résultat aberrant et reste fidèle au modèle théorique, le résultat est illustré à la Figure 2-9 (a). Pour consolider d'avantages nos résultats, nous avons effectué une série de tests expérimentaux, Figure 2-9 (b), par la mesure de la courbe de

polarisation par un système d'acquisition Greenlight Test Station (G50 Fuel Cell System, Hydrogenics, and Vancouver, Canada) avec les conditions opératoires suivantes :

1. La surface active de la couche catalytique est de  $5 \text{ cm}^2$
2. Un catalyseur à base de platine carboné de concentration de  $0.4 \text{ mg Pt/C/cm}^2$  sur la couche anodique et la couche cathodique
3. Une membrane commerciale de type Nafion® 212.
4. Le débit de  $\text{H}_2$  est de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  et de  $\text{O}_2$  de  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ , l'humidité relative est maintenue à 100 %.

Qualitativement, par l'estimation du coefficient de régression  $R^2 = 0.9674$  et l'écart type  $\sigma = 0.0623$ , le modèle corrobore les données expérimentales, avec un net avantage dans le domaine des densités de courant faible.

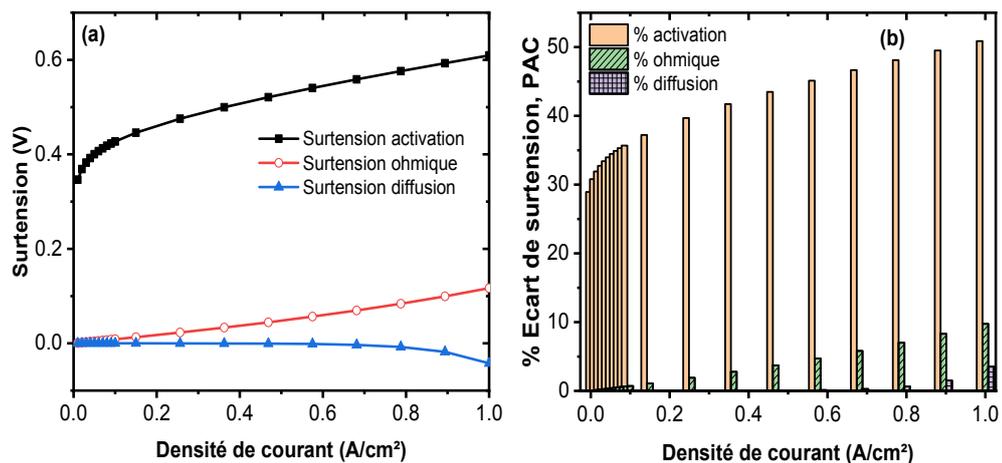


**Figure 2-9: Comparaison du modèle de la courbe de polarisation avec (a) bibliographie (b) expérience de laboratoire.**

Les courbes de polarisation, Figure 2-9(a)(b), montrent qu'aux faibles densités de courant inférieur à  $0.1 \text{ A/cm}^2$  la tension de la PAC est dominée par la surtension d'activation, l'allure de la tension devient linéaire dans le domaine des densités de courants intermédiaire entre  $0.1 \text{ A/cm}^2$  et  $0.5 \text{ A/cm}^2$  ; en moyenne à partir de  $0.5 \text{ A/cm}^2$  la tension de la PAC est dominée par la limitation du phénomène de transport de matière. Il est intéressant de constater que la tension réversible  $E_{rev}$  mesurée à l'instant initiale, pour une densité de courant nul dite tension en circuit ouvert, est

inférieure à la tension théorique en circuit ouvert. En effet, l'existence de réaction d'oxydation parasite au niveau de la cathode, et l'oxydation de l'hydrogène qui traverse la membrane et la perméabilité de la membrane à d'autres espèces ainsi que l'oxydation des matériaux de la cathode provoquent une sélectivité chimique réduite et conduisent à l'apparition d'un potentiel apparent mixte responsable de la diminution de la tension théorique.

Le modèle de la PAC est la traduction des phénomènes de surtensions qui réduisent la valeur de la tension de la PAC à vide,  $E_{FC} = E_{rev} - \sum_k \eta_k$ , pour estimer l'influence de chaque surtension  $\eta_k$  sur la tension  $E_{FC}$ , nous avons visualisé les pourcentages de réduction attribués à chaque surtension par la relation suivante  $\Delta\eta_k = \left(\frac{\eta_k}{E_{rev}}\right) \times 100\%$  et  $k$  représente l'indentification des surtensions : activation, ohmique, diffusion.



**Figure 2-10 : (a) surtensions de la PAC (b) écart de surtension**

Nous observons que le taux de réduction de la surtension d'activation est le taux dominant, Figure 2-10, entre 30 % et 50 %, le taux de réduction attribué à la surtension ohmique est inférieur à 10 % et celui de la surtension de diffusion est inférieure à 5 %, dans toute la gamme de variation de la densité courant. Il faut noter que les pertes d'activation existent aussi bien pour les faibles valeurs que pour les valeurs élevées de la densité de courant, c'est une indication que la surtension d'activation est inhérent au matériaux qui compose la PAC, et la variation des conditions opératoires comme la température, la pression ou le taux d'humidité n'améliore pas de manière significative la performance de la PAC.

Le modèle validé est utilisé pour visualiser la courbe de polarisation et de l'efficacité en fonction de la température, pression et la stœchiométrie de l'hydrogène qui varie entre 1.2 – 2.0.

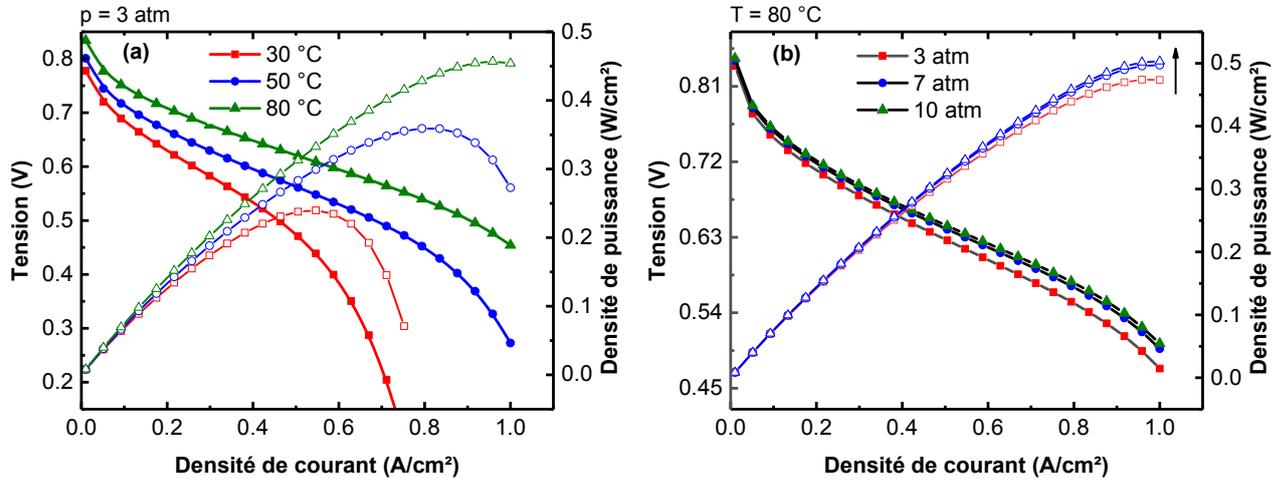


Figure 2-11 : Courbe de polarisation et densité de puissance (a) en fonction de la température (b) en fonction de la pression.

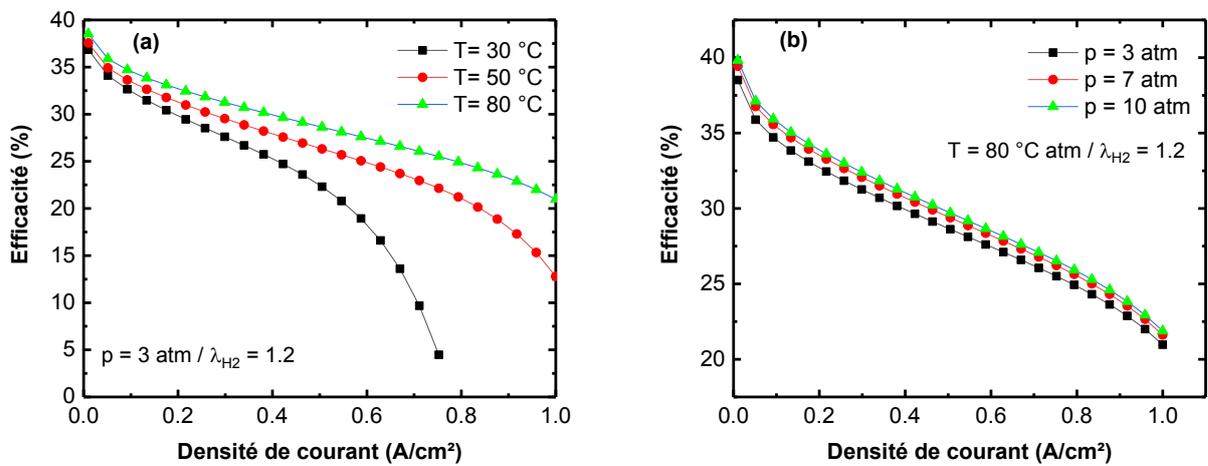
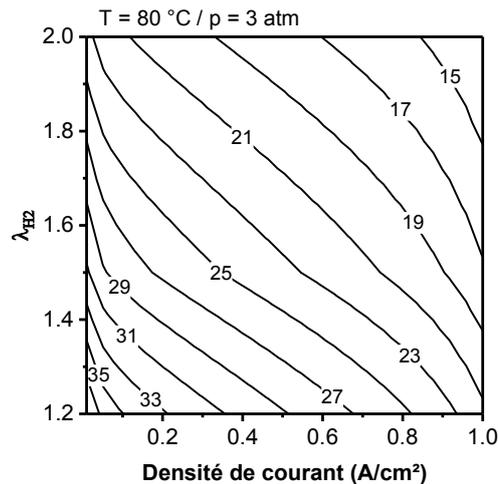


Figure 2-12 : Efficacité de la PAC (a) en fonction de la température (b) en fonction de la pression.



**Figure 2-13 : Courbe de contour de l'efficacité (%) de la PAC**

A partir des Figure 2-11 (a) et Figure 2-12 (a), on observe que l'efficacité de la PAC augmente avec l'augmentation de la température, la température accélère la cinétique des réactions catalytiques à la surface, favorise la diffusion à travers la couche de diffusion et diminue la résistance de la membrane. Egalement, avec l'augmentation de la température les pertes d'activation sont réduites et le transfert de matière est amélioré, ce qui engendre une réduction de la résistance de la cellule et augmentation des performances. On observe aussi le déplacement de la courbe de polarisation vers les densités de courant élevées en augmentant la température, ceci est dû au fait de l'augmentation de la conductivité de la membrane. La densité de puissance maximale se déplace vers les densités de courant élevées avec l'augmentation de la température sous l'effet de la réduction des pertes ohmiques.

Les Figure 2-11 (b) et Figure 2-12 (b) montrent que les performances de la PAC s'améliorent avec l'augmentation de la pression, ceci peut être expliqué par l'équation de Nernst. L'ensemble des courbes de polarisation changent positivement avec l'augmentation de la pression. Une autre raison de l'amélioration des performances est l'augmentation de la pression partielle du gaz réactif avec l'augmentation de pression de fonctionnement. La densité de puissance maximale évolue positivement avec l'augmentation de la pression en raison du taux de la réaction chimique qui est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène et de l'oxygène. On observe que l'effet d'une augmentation de la pression est plus important lors de l'utilisation de l'air. En effet, des pressions supérieures permettent et forcent l'hydrogène et l'oxygène à être en contact étroit avec l'électrolyte. Cette

sensibilité à la pression est plus prononcée autour de la région des densités de courant élevée. Il est intéressant de remarquer que la puissance maximale correspond à un assez fort courant et une stœchiométrie de l'hydrogène proche de la valeur minimale 1.2, pour une composition donnée le maximum de densité de puissance est localisé en moyenne à deux-tiers entre la densité de courant initiale et la densité de courant limite, Figure 2-13. Au point maximum, la résistance interne de la cellule est égale à la résistance électrique du circuit externe. Toutefois, l'efficacité est en baisse dans la région des courants forts, il est impératif de trouver un compromis entre puissance élevée et une grande efficacité.

## REFERENCE CHAPITRE 2

1. Larminie, J. and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained (2nd Edition)*. John Wiley & Sons.
2. Mench, M.M., *Fuel cell engines*. 2008: John Wiley & Sons.
3. Mayé, P., *Générateurs électrochimiques: Piles, accumulateurs et piles à combustible*. 2010: Dunod.
4. Abbou, S., *Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end)*. 2015, Université de Lorraine.
5. Appleby, A.J., *Fuel cell handbook*. 1988.
6. Appleby, A.J., *Fuel cell handbook*. 1988: New York, NY; Van Nostrand Reinhold Co. Inc.; None. Medium: X; Size: Pages: (375 p).
7. Stolten, D., R.C. Samsun, and N. Garland, *Fuel cells: data, facts, and figures*. 2016: John Wiley & Sons.
8. Weber, A.Z., R.L. Borup, R.M. Darling, P.K. Das, T.J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M.M. Mench, R. Mukundan, J.P. Owejan, J.G. Pharoah, M. Secanell, and I.V. Zenyuk, *A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(12): p. F1254-F1299.
9. Thomas, A., *Heat and water transfer in a proton exchange membrane fuel cell: experimental demonstration and analysis of coupling mechanisms*. 2012, Université de Lorraine.
10. Lamibrac, A., *Study of the degradations induced by start-up/shut-down operations in PEMFC*. 2013, Université de Lorraine.
11. Laoun, B., H.A. Kasat, R. Ahmad, and A.M. Kannan, *Gas diffusion layer development using design of experiments for the optimization of a proton exchange membrane fuel cell performance*. Energy, 2018. **151**: p. 689-695.
12. Huang, B., *Mechanisms of Membrane-Electrode-Assembly aging in PEMFC by experimental approach*. 2012, Université de Lorraine.
13. Lepasant, M., *Multi metal catalysts nano-organized for PEM fuel cell*. 2014, Université de Grenoble.
14. Kasat, H.A., *Design and development of membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cell*. 2016: Tempe, Arizona : Arizona State University.
15. Gaumont, T., *Protonic resistance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) : effects of humidity and degradations*. 2017, Université de Lorraine.
16. Kumar, K., *Noble metal free catalysts for regenerative fuel cells*. 2017, Université de Poitiers.
17. Hugot, N., *Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons: catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé*. 2013, Université de Lorraine.

18. Wu, J., X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida, *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 104-119.
19. Larminie, J., A. Dicks, and M.S. McDonald, *Fuel cell systems explained*. Vol. 2. 2003: J. Wiley Chichester, UK.
20. Spiegel, C., *Designing and building fuel cells*. Vol. 87. 2007: Citeseer.
21. Fimrite, J., H. Struchtrup, and N. Djilali, *Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes: I. Modeling Framework*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(9): p. A1804-A1814.
22. Barbir, F., *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*. Solar Energy, 2005. **78**(5): p. 661-669.
23. Stevens, P., F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, *Piles à combustible*. Techniques de l'ingénieur. Génie électrique, 2000. **5**(D3340): p. D3340. 1-D3340. 28.
24. Gao, F., B. Blunier, and A. Miraoui, *Proton exchange membrane fuel cells modeling*. 2013: John Wiley & Sons.
25. Wu, H.-W., *A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells*. Applied Energy, 2016. **165**: p. 81-106.
26. Bernardi, D.M. and M.W. Verbrugge, *Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte*. AIChE journal, 1991. **37**(8): p. 1151-1163.
27. Springer, T.E., T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(8): p. 2334-2342.
28. Massonnat, P., *Développement d'un modèle multi physique multidimensionnel de pile à combustible à membrane échangeuse de proton en temps réel pour système embarqué*. 2015, Ecole doctorale SPIM.
29. Spiegel, C., *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*. 2011: Academic press.
30. Bernardi, D.M. and M.W. Verbrugge, *A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(9): p. 2477-2491.
31. Okada, T., G. Xie, and Y. Tanabe, *Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996. **413**(1-2): p. 49-65.
32. Wöhr, M., K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, and G. Eigenberger, *Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation*. International Journal of Hydrogen Energy, 1998. **23**(3): p. 213-218.
33. Eikerling, M. and A. Kornyshev, *Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **453**(1-2): p. 89-106.

34. Nguyen, T.V. and R.E. White, *A water and heat management model for Proton-Exchange-Membrane fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(8): p. 2178-2186.
35. Correa, G., F. Borello, and M. Santarelli, *Sensitivity analysis of stack power uncertainty in a PEMFC-based powertrain for aircraft application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(32): p. 10354-10365.
36. Correa, J.M., F.A. Farret, L.N. Canha, and M.G. Simoes, *An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach*. Industrial Electronics, IEEE Transactions on, 2004. **51**(5): p. 1103-1112.
37. Cirrincione, M., M. Pucci, G. Cirrincione, and M.G. Simões, *A neural non-linear predictive control for PEM-FC*. J. Electr. Syst, 2005: p. 1-2.
38. Pasricha, S. and S.R. Shaw, *A dynamic PEM fuel cell model*. IEEE Transactions on Energy Conversion, 2006. **21**(2): p. 484-490.
39. Amphlett, J., R. Baumert, R. Mann, B. Peppley, P. Roberge, and A. Rodrigues, *Parametric modelling of the performance of a 5-kW proton-exchange membrane fuel cell stack*. Journal of Power Sources, 1994. **49**(1-3): p. 349-356.
40. Amphlett, J.C., R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, and A. Rodrigues, *A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 1996. **61**(1-2): p. 183-188.
41. Mann, R.F., 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, 2000. **86**(1-2): p. 173-180.
42. Cownden, R., M. Nahon, and M. Rosen, *Modelling and analysis of a solid polymer fuel cell system for transportation applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(6): p. 615-623.
43. Hamelin, J., K. Agbossou, A. Laperriere, F. Laurencelle, and T. Bose, *Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(6): p. 625-629.
44. Rowe, A. and X. Li, *Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of power sources, 2001. **102**(1): p. 82-96.
45. Fowler, M.W., R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, and P.R. Roberge, *Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell*. Journal of power sources, 2002. **106**(1): p. 274-283.
46. Berning, T. and N. Djilali, *Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(2): p. 440-452.
47. Siegel, N., M. Ellis, D. Nelson, and M. Von Spakovsky, *A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport*. Journal of Power Sources, 2004. **128**(2): p. 173-184.

48. Thampan, T., S. Malhotra, J. Zhang, and R. Datta, *PEM fuel cell as a membrane reactor*. *Catalysis Today*, 2001. **67**(1–3): p. 15-32.
49. Maxoulis, C.N., D.N. Tsinoglou, and G.C. Koltsakis, *Modeling of automotive fuel cell operation in driving cycles*. *Energy conversion and management*, 2004. **45**(4): p. 559-573.
50. Laoun, B., *Simulation of PEMFC performance*. *Revue des Energies Renouvelables*, 2011. **14**(3): p. 441-448.
51. Schoemaker, M., U. Misz, P. Beckhaus, and A. Heinzl, *Evaluation of Hydrogen Crossover through Fuel Cell Membranes*. 2014. **14**(3): p. 412-415.
52. Ramousse, J., J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, and D. Maillet, *Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell*. *Journal of Power Sources*, 2005. **145**(2): p. 416-427.
53. Guvelioglu, G.H. and H.G. Stenger, *Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2005. **147**(1–2): p. 95-106.
54. Shao, M., *Electrocatalysis in fuel cells: a non-and low-platinum approach*. Vol. 9. 2013: Springer Science & Business Media.
55. Fontès, G., *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. 2005, Institut National Polytechnique de Toulouse.
56. Sadiq Al-Baghdadi, M.A.R. and H.A.K. Shahad Al-Janabi, *Parametric and optimization study of a PEM fuel cell performance using three-dimensional computational fluid dynamics model*. *Renewable Energy*, 2007. **32**(7): p. 1077-1101.
57. Bird, R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*. 2007: John Wiley & Sons.
58. Ju, H. and C.-Y. Wang, *Experimental Validation of a PEM Fuel Cell Model by Current Distribution Data*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. **151**(11): p. A1954-A1960.
59. Kulikovskiy, A.A., J. Divisek, and A.A. Kornyshev, *Modeling the Cathode Compartment of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Dead and Active Reaction Zones*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999. **146**(11): p. 3981-3991.
60. Friede, K.W., *Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM*. 2003, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
61. Kim, J., S.M. Lee, S. Srinivasan, and C.E. Chamberlin, *Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. **142**(8): p. 2670-2674.
62. Kulikovskiy, A.A., *Analytical modelling of fuel cells*. 2010: Elsevier.
63. Eaton, B.M., *One dimensional, transient model of heat, mass, and charge transfer in a proton exchange membrane*. 2001, Virginia Polytechnic and State University.
64. Krishna, R. and J. Wesselingh, *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. *Chemical Engineering Science*, 1997. **52**(6): p. 861-911.

## CHAPITRE 3 MODELISATION DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU A BASE D'UNE MEMBRANE POLYMERE SOLIDE

Dans cette partie, une analyse est proposée pour comprendre le fonctionnement de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide de type Nafion. Le but est de développer un modèle théorique électrochimique, pour expliquer les caractéristiques courant – tension de cet électrolyseur.

### 3.1 Introduction

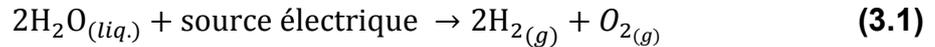
Bien qu'il existe plusieurs techniques de production de  $H_2$ , comme le reformage catalytique du gaz naturel dont  $H_2$  produit n'est pas exempt d'impuretés [1], la production de  $H_2$  par électrolyse de l'eau, de loin l'option la plus facile et la seule actuellement pratique avec un taux de pureté de  $H_2$  proche de 100 %, draine la ferveur des chercheurs et des industriels. Pour l'histoire, le phénomène d'électrolyse de l'eau fut observé pour la première fois vers 1789 par Adriaan Paets van Troostwijk (1752-1837) un commerçant d'Amsterdam et son ami Johan Rudolph Deiman (1743-1808) un docteur en médecine [1] ; plus tard, Alessandro Volta (1745-1827) utilisa sa pile électrique, inventée en 1800, pour l'électrolyse de l'eau. Le procédé ainsi découvert était le phénomène d'électrolyse à base d'une solution de potassium, électrolyse alcaline. Quelques années après, le procédé a connu un regain d'intérêt, après la compréhension du phénomène électrochimique. Ainsi la première grande installation était édifée par Norsk Hydro en 1927 en Norvège. D'autres usines ont été construites par Cominco, en Colombie-Britannique, au Canada en 1940 et à compter de 1945 quelques autres usines virent le jour de capacité jusqu'à 33 000 m<sup>3</sup> (CNTP) /h de  $H_2$ .

### 3.2 Principe de l'électrolyse

Comme pour le cas d'une PAC, l'électrolyse est un phénomène électrochimique qui s'effectue dans un dispositif appelé cellule d'électrolyse. La cellule est composée de deux compartiments, anodique et cathodique séparés par un

conducteur ionique qui est l'électrolyte. Les deux compartiments sont des électrodes connectées à un générateur de courant.

L'application d'un potentiel électrique aux bornes des électrodes d'une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte adéquat provoque la décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène, l'écriture réactionnelle est la suivante :



L'enthalpie de la réaction de décomposition électrochimique de l'eau s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta H_{T,p} = \Delta G_{T,p} + T \cdot \Delta S_{T,p} \quad (3.2)$$

Avec  $H$  l'enthalpie,  $G$  l'énergie libre de Gibbs,  $S$  l'entropie,  $T$  la température.

A partir de cette équation, deux tensions de base, tenant compte de l'énergie requise pour la production d'hydrogène, sont définies [2-4] :

1. La tension minimale thermodynamique qui correspond à l'énergie requise uniquement électrique, réaction réversible de dissociation de l'eau :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G_{T,p}}{\nu_{e^-} \cdot F} \quad (3.3)$$

Avec  $\nu_{e^-}$  nombre d'électrons mise en jeu lors de la réaction,  $F = 96500$  (C · mol<sup>-1</sup>) nombre de Faraday.

A cause des irréversibilités des processus aux niveaux des électrodes et de la résistance de l'électrolyte, le potentiel de décomposition actuel est toujours supérieur à la valeur du potentiel idéal.

2. La tension thermoneutre  $E_{thermo}$  qui correspond à l'énergie totale requise pour l'électrolyse, énergie électrique augmenté par un potentiel thermique  $\Delta E_q$ :

$$E_{thermo} = \frac{\Delta H_{T,p}}{\nu_{e^-} \cdot F} \quad (3.4)$$

$$\Delta E_q = T \cdot \frac{\Delta S_{T,p}}{\nu_{e^-} \cdot F} \quad (3.5)$$

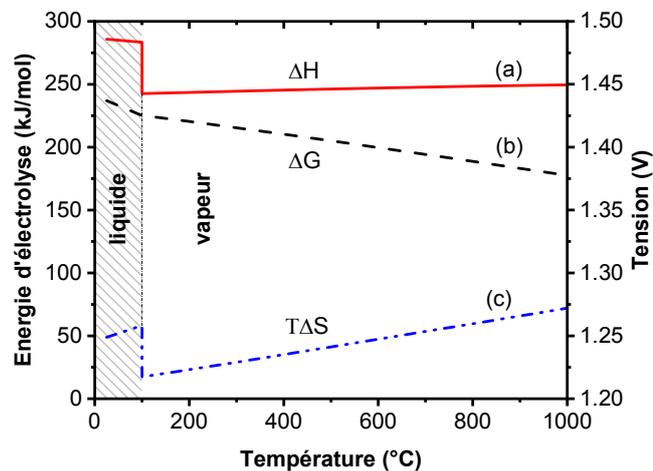
La tension thermoneutre, c'est la tension à laquelle une cellule parfaitement efficace fonctionnerait si l'électricité fournissait l'énergie entière. Dans ces conditions, la cellule ne produit aucune quantité de chaleur résiduelle, ni

exige un apport de chaleur ; il n'y pas d'échange thermique net, par conséquent on dit que la tension est « thermoneutre ».

L'application d'une tension de cellule  $E_{cell}$  est assujettie aux relations suivantes :

- $E_{cell} < E_{rev}$  : il ne se produit aucune réaction.
- $E_{rev} < E_{cell} < E_{thermo}$  : un appoint en énergie est nécessaire
- $E_{cell} > E_{thermo}$  : il se produit un dégagement de chaleur

Sous la condition standard de température et de pression, (**CNTP défini par l'IUPAC, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, la pression absolue de 1 bar et une température de 273.15 K**), la décomposition de la molécule de l'eau est une réaction non spontanée, ce qui signifie que le changement de l'énergie de Gibbs est positif. Pour un processus électrochimique qui se déroule à pression et température constante, le maximum de travail utile possible (c'est à dire, le travail réversible) est égal au changement de l'énergie de Gibbs. Puisque le travail est estimé par rapport au système réactionnel, le travail électrique est positif pour un électrolyseur et négatif pour une pile à combustible. Figure 3-1, montre la dépendance de l'énergie et du potentiel de décomposition par rapport à la température, à une pression constante de 100 kPa.



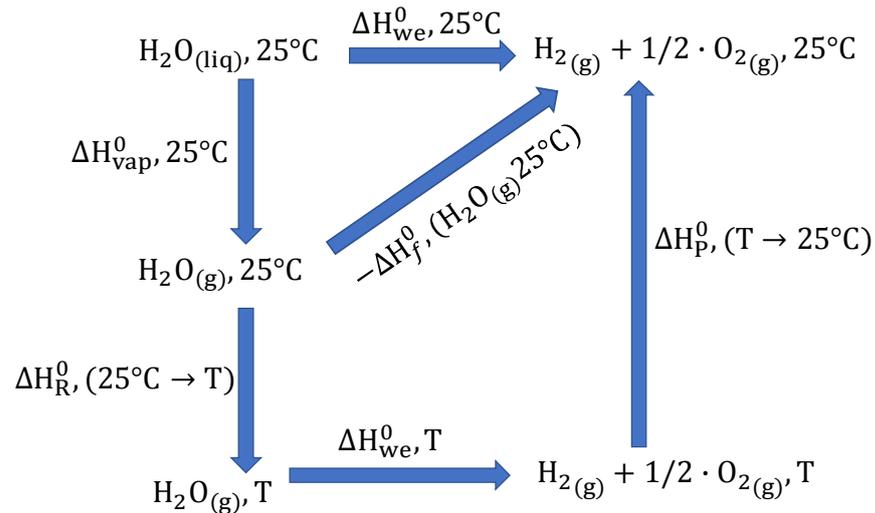
**Figure 3-1 : Energie de formation de l'hydrogène par électrolyse en fonction de la température.**

a) Formation de  $H_2$  avec dégagement de chaleur b) formation de  $H_2$  avec consommation de chaleur obligatoire c) la formation de  $H_2$  n'est pas possible.

La Figure 3-1, montre que l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température et en même temps la valeur du produit  $T \cdot \Delta S_{T,p}$  augmente. Il faut noter aussi que la valeur de la variation de l'enthalpie augmente légèrement avec la température, au-delà de 100 °C, est que la valeur reste proche du pouvoir calorifique inférieur de la combustion de l'hydrogène de 241.83 kJ/mol. L'échelle du potentiel électrique (Volts) permet de déterminer la valeur théorique du potentiel (ou voltage) de la cellule. On observe que l'enthalpie de l'électrolyse de l'eau varie légèrement avec l'augmentation de la température entre 283.5 kJ/mol et 291.6 kJ/mol et en même temps on observe une augmentation de la quantité de chaleur réactionnelle, ce qui implique une réduction de l'énergie libre de Gibbs. Cela signifie, a priori, que pour des températures élevées l'énergie calorifique peut être partiellement employée en substitution de l'énergie électrique. En effet, pour une alimentation en eau à une température inférieure à 100 °C la tension d'électrolyse varie entre 1.47 V et 1.48 V, pour une alimentation en vapeur d'eau (température entre 100 °C et 1000 °C) la tension d'électrolyse varie entre 1.26 V et 1.29 V. Les variations soudaines de  $\Delta H_{T,p}$ ,  $\Delta G_{T,p}$  et  $T \cdot \Delta S_{T,p}$  qui apparaissent à 100 °C sont liées à la vaporisation de l'eau.

Au cours du fonctionnement de l'électrolyseur, avec l'apparition d'un courant d'électrolyse, une résistance interne se développe et qui engendre une quantité de chaleur, dispersion d'énergie par l'effet joule, due aux réactions aux électrodes. La quantité de chaleur ainsi générée sert à favoriser l'électrolyse.

La tension thermoneutre et la tension thermodynamique dépendent de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs de la réaction de formation de l'eau [5]. Nous pouvons prévoir les variations de tensions en fonction de la température et de la pression au moyen d'équations bien connues de thermodynamique [5]. L'approche de calcul est basée sur le fait que l'enthalpie et l'énergie de Gibbs sont des fonctions d'état, propriétés qui dépendent des états initiaux et finaux des composés (des réactifs et des produits) ; et peuvent être calculés pour tous les chemins réactionnels possibles reliant deux états. La première partie du calcul est de proposer un chemin hypothétique qui mène à partir de l'eau liquide à 25°C à l'hydrogène et à l'oxygène gazeux à la température au-dessus de 100 °C, sous la pression atmosphérique. Le chemin proposé est illustré en Figure 3-2.



**Figure 3-2 : Chemin thermodynamique possible menant à l'hydrogène à une température définie à partir de l'eau à 25°C.**

L'expression mathématique des différentes grandeurs thermodynamiques utilisées sont définies comme suit:

$\Delta H_{\text{vap}}^0, 25^\circ\text{C}$  chaleur de vaporisation de l'eau à 25 °C à 1 atm.

$\Delta H_{\text{R}}^0, (25^\circ\text{C} \rightarrow T)$  variation d'enthalpie des réactifs à 1 atm de 25°C à la température  $T$ .

$\Delta H_{\text{we}}^0, T$  variation d'enthalpie d'électrolyse de l'eau à la pression 1 atm et à  $T$ .

$\Delta H_{\text{we}}^0, 25^\circ\text{C}$  variation d'enthalpie d'électrolyse de l'eau à la pression constante de 1 atm et à 25°C.

$\Delta H_{\text{p}}^0, (T \rightarrow 25^\circ\text{C})$  variation d'enthalpie total des produits (hydrogène et oxygène) à une pression de constante (1 atm) de  $T$  à 25 °C.

$-\Delta H_{\text{f}}^0, (\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}, 25^\circ\text{C})$  variation enthalpie standard de formation de l'eau à 25°C

La raison pour laquelle nous avons choisi ce schéma est basée sur le fait que les enthalpies peuvent être calculées, et les données de l'eau sont disponibles. Nous pouvons écrire les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta H_{T,p} - \Delta H_{25^\circ\text{C},1 \text{ atm}} & \quad (3.6) \\ & = (\Delta H_{T,p} - \Delta H_{T,1 \text{ atm}}) - (\Delta H_{T,1 \text{ atm}} - \Delta H_{25^\circ\text{C},1 \text{ atm}}) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{T,p} - \Delta H_{T,1 \text{ atm}} \quad (3.7)$$

$$= (H_{T,p} - H_{T,1 \text{ atm}})_{H_2} + 0.5(H_{T,p} - H_{T,1 \text{ atm}})_{O_2} \\ - (H_{T,p} - H_{T,1 \text{ atm}})_{H_2O}$$

$$\Delta H_{T,p} - \Delta H_{25^\circ C,1 \text{ atm}} \quad (3.8)$$

$$= (H_{T,1 \text{ atm}} - H_{25^\circ C,1 \text{ atm}})_{H_2} \\ + 0.5(H_{T,1 \text{ atm}} - H_{25^\circ C,1 \text{ atm}})_{O_2} \\ - (H_{T,1 \text{ atm}} - H_{25^\circ C,1 \text{ atm}})_{H_2O}$$

La même expression peut être développée pour l'entropie et l'énergie libre de Gibbs pour l'électrolyse de l'eau. Ici nous présentons seulement les équations pour l'enthalpie.

Pour l'estimation des performances du système d'électrolyse et pour la comparaison des différentes technologies on utilise deux définitions de l'efficacité d'électrolyse qui correspondent à état de l'eau (phase vapeur ou phase liquide).

$$\eta_{HHV} = \frac{1.48}{E_{cell}} \cdot \eta_F \quad (3.9)$$

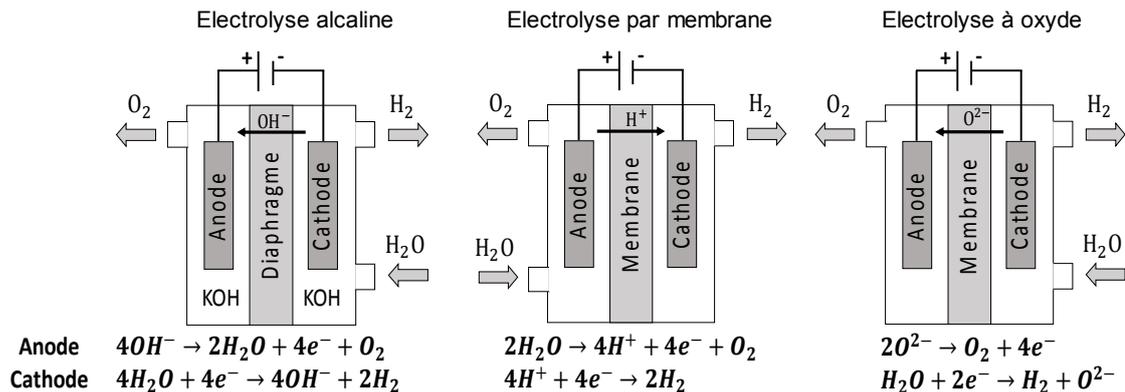
$$\eta_{LHV} = \frac{1.25}{E_{cell}} \cdot \eta_F \quad (3.10)$$

HHV (High Heating Value) correspond au pouvoir calorifique supérieur (PCS) et LHV (Low Heating Value) correspond au pouvoir calorifique inférieur (PCI). Le rendement Faradique,  $\eta_F$ , est le rapport entre le nombre d'électrons théorique nécessaire pour produire une certaine quantité d'hydrogène et le nombre d'électrons générés par le courant électrique. Le rendement faradique rend compte du fait qu'une partie de l'énergie requise pour la dissociation des molécules d'eau n'est pas totalement utilisée.

Lors de la combustion de l'hydrogène, deux réaction sont possibles. La première réaction ou l'eau produite est sous forme vapeur  $H_{2(gas)} + 0.5O_{2(gas)} \rightarrow H_2O_{(gas)}$  l'enthalpie correspondante  $\Delta H_c = -241.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  est définie comme le pouvoir calorifique inférieur (PCI). La deuxième réaction ou l'eau produite est sous forme liquide  $H_{2(gas)} + 0.5O_{2(gas)} \rightarrow H_2O_{(liq)}$  l'enthalpie correspondante  $\Delta H_c = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  est définie comme le pouvoir calorifique supérieur (PCS).

### 3.3 Les technologies de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse s'effectue en présence de deux électrodes et d'un électrolyte. Selon le type de l'électrolyte qui véhicule un ion spécifique ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) on distingue l'électrolyse alcaline, l'électrolyse par membrane polymère et l'électrolyse par oxyde électrolyte solide. Le schéma de principe de chaque technologie est montré en Figure 3-3.



**Figure 3-3 : Technologies de l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène.**

#### 3.3.1 Electrolyse alcaline

Dans le cas de l'électrolyse alcaline (AE : Alkaline Electrolysis), l'électrolyte utilisé est liquide, généralement une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium avec une concentration massique de 25 – 30 % avec une température de fonctionnement inférieure à 100 °C. Les matériaux d'électrodes couramment utilisés sont des anodes composées de Nickel, Cobalt et Fer, des cathodes à base de Nickel et Platine supportés sur carbone [4]. La séparation entre l'anode et la cathode est réalisée par un diaphragme constitué de monoxyde de Nickel [4]. Lors de son fonctionnement les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  sont oxydés au niveau de l'anode avec production d'oxygène et de l'eau. L'eau va parcourir l'électrolyte et le diaphragme pour subir une réduction au niveau de la cathode et dégagement d'hydrogène, Figure 3-3. La limitation majeure, qui réduit en partie l'efficacité du système, est la présence de diaphragme qui provoque une chute ohmique et provoque une réduction de la densité de courant [1, 4]. De manière générale le diaphragme permet de séparer le compartiment anodique du compartiment cathodique est d'empêcher les ions de se recombiner.

### 3.3.2 Electrolyse par oxyde électrolyte solide

L'électrolyse à oxyde (SOE Solide Oxide Electrolysis) est une électrolyse qui opère à haute température entre 700 – 900 °C, ce qui lui confère l'avantage de pouvoir dissocier la chaleur nécessaire à la vaporisation du besoin énergétique propre à l'électrolyse [6], l'alimentation de l'eau se fait en phase vapeur au niveau de la cathode et subit ensuite une réduction afin de produire de l'hydrogène et les ions oxydes  $O^{2-}$ , ces ions vont traverser l'électrolyte, un oxyde mixte couramment constitué d'oxyde d'yttrium stabilisé par l'oxyde de zirconium, pour être oxydés à l'anode et ainsi former l'oxygène [6]. Les électrodes sont constituées de céramiques poreuses.

### 3.3.3 Electrolyse par membrane échangeuse de proton

Pour le cas de l'électrolyse par membrane échangeuse de proton (PEME Proton Electrolyte Membrane Electrolysis) la cellule d'électrolyse par membrane échangeuse de proton se compose d'électrodes constituées de matériaux catalytiques. La membrane utilisée est faite à base d'un polymère conducteur protonique. Le polymère couramment utilisé est perfluorosulfoné à travers lequel la diffusion de l'hydrogène est faible. Le fonctionnement de l'électrolyse à membrane polymère sera détaillé aux sections suivantes.

## 3.4 Comparaison des différentes technologies

Le caractère chimique spécifique des différentes technologies de l'électrolyse est un critère pour le choix du domaine d'application, basse température, haute température, application mobile ou stationnaire. Par ailleurs chaque technologie présente des avantages et des inconvénients. Une synthèse de quelques données relatives aux performances des différents types d'électrolyseurs commerciaux a été effectuée par Buttler et al. [7] et que nous présentons au Tableau 3-1 .

**Tableau 3-1 : Comparaison entre les technologies de l'électrolyse de l'eau [1, 7]**

Fabricant	H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	Energie consommée kWh/Nm <sup>3</sup>	$\eta_{LHV}$ (%)	T(°C)	p (bar)	Densité de courant (A/cm <sup>2</sup> )
<b>Electrolyse alcaline : coût (€ kW<sup>-1</sup>) = 1000 – 1200</b>						
ELB (DE)	1400	4.3 – 4.65	65 – 70	60 – 80	< 30	0.2 – 0.4
Suzhou Jingli (CN)	1000	4.7	64			
Verde (US)	1000	4.2	79			
IHT (CH)	760	4.3 – 4.65	65 – 70			
NEL Hydrogen (NO)	485	3.8 – 4.4	68			
<b>Electrolyse à membrane polymère : coût (€ kW<sup>-1</sup>) = 1860 – 2320</b>						
Giner Inc. (US)	400	5	60	50 – 80	< 200	0.6 – 2.0
Hydrogenics (CA)	300	5 – 5.4	56 – 60			
Siemesn (DE)	225	5.1 – 5.4	56 – 69			
ITM Power (GB)	127	5.5	54			
Proton OnSite (US)	50	5	60			
<b>Electrolyse à oxyde solide: coût (€ kW<sup>-1</sup>) &gt; 2000</b>						
Sunfire (DE)	0.6	3.7	96	650 – 1000	< 25	0.3 – 2.0

On peut résumer que pour :

1. L'électrolyse AE:

- L'efficacité varie entre 63 – 71 % avec une variation de consommation autour de 4.2 – 4.8 kWh/Nm<sup>3</sup>.
- La technologie AE est assez mature avec un taux de production de H<sub>2</sub> possible de 1400 Nm<sup>3</sup>/h.
- Avantages : Utilisation de catalyseur non noble. Une technologie opérationnelle.
- Inconvénients : Faible densité de courant. Utilisation d'un diaphragme. Utilisation d'un électrolyte liquide. Régime Stationnaire

2. L'électrolyse PEME :

- L'efficacité varie entre 60 – 68 % avec une variation de consommation autour de 4.4 – 5.0 kWh/Nm<sup>3</sup>.
- L'électrolyse PEME offre l'avantage de démarrage rapide à froid (5 – 10 min) et un faible encombrement par rapport à AE.
- Avantages : Coût électrique minime. Fonctionnement à température intermédiaire. Catalyseur non noble. Compacité du système.
- Inconvénients : Fragilité des matériaux utilisés. Durabilité réduite. Dégagement de chaleur.

3. L'électrolyse SOE :

- Une amélioration remarquable de l'efficacité résultant du fait que le système opère à haute température 700 – 900 °C, et de la possibilité d'installer un système de récupération de la chaleur.
- Avantages : Densité de courant élevée. Gaz produit pur. Fonctionnement à haute pression.
- Inconvénients : Coût du catalyseur élevé. Coût de l'électrolyte solide élevé.

Les tendances actuelles de recherches sont canalisées vers la production de l'hydrogène par l'électrolyse de l'eau, à base d'une membrane polymère solide SPE (Solid Polymer Electrolysis ou PEM Water electrolysis PEMWE). Ce chemin mène à la pile à combustible actionnant la prochaine génération des véhicules routiers, pour la production d'électricité distribuée, surtout pour les régions éloignées et non connectées au réseau électrique, aussi bien que pour actionner de petits dispositifs portatifs comme les téléphones mobiles et les ordinateurs portables. L'autonomie du système de production d'hydrogène nécessite un appoint en énergie électrique, il est possible d'alimenter le système par l'électricité conventionnelle du réseau électrique, mais cette solution ne concorde pas avec la stratégie de développer une économie écologique et reste limitée aux sites géographiques raccordés au réseau électrique. Autrement, on réalise l'alimentation électrique par le biais d'une source renouvelable. Actuellement la réalisation qui atteint un degré de maturité appréciable est le système solaire photovoltaïque.

Les avantages de la technologie PEMWE par rapport à l'électrolyse alcaline, résident dans le faible encombrement spatial dû principalement à l'utilisation d'une densité de courant beaucoup plus élevée et à l'absence du système d'électrolyte liquide (hydroxyde de potassium), ce qui augmente leurs sécurités et la fiabilité. Avec la PEMWE il est possible de produire de l'hydrogène sous pression atmosphérique ou à haute pression.

Pour certaines industries chimiques et surtout le secteur de l'automobile, beaucoup d'efforts sont canalisés vers la production de l'hydrogène pur à haute pression, en employant des électrolyseurs pressurisés.

Les conditions de fonctionnement typiques sont :

- Une température d'électrolyse de 70 – 90 °C,
- Une tension de cellules de 1.85 - 2.05 V

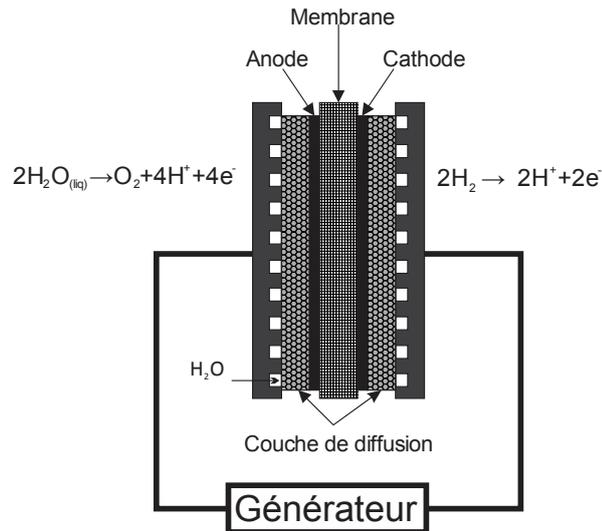
- Une densité de courant de 2 – 3 kA/cm<sup>2</sup>.

La puissance en énergie spécifique est entre 4 et 5 kWh/m<sup>3</sup> (CNTP). Puisque l'hydrogène est habituellement requis à haute pression, et la puissance d'énergie pour l'électrolyse n'augmente pas de manière significative avec la pression, des unités d'électrolyse sous pression dans la gamme de 0.6 - 20 MPa sont disponibles.

### 3.5 Modèle électrochimique de l'électrolyse de l'eau à base d'une membrane polymère solide

Le processus d'électrolyse de l'eau à membrane polymère solide (PEMWE) s'apparente au processus inverse d'une pile à combustible à polymère solide, puisque tous les éléments sont semblables, même matériau pour les électrodes et le même type de membrane. Le diaphragme de la cellule est remplacé par une membrane échangeuses d'ions (type protonique). L'eau est distribuée au compartiment anodique d'un électrolyseur et aucun additif n'est nécessaire pour changer la conductivité de l'électrolyte. Les couches qui recouvrent les électrodes ont une surface spécifique élevée. La membrane devient saturée avec de l'eau additionnelle sur l'anode qui est électrolysée et sert comme milieu de refroidissement en même temps. La charge électrique est transportée au moyen des ions hydratés H<sup>+</sup> des groupes d'acide sulfurique. La surface des électrodes est entièrement en contact avec un conducteur poreux, le graphite, pour la cathode et du nickel ou du titane aggloméré pour l'anode. Les électrodes sont du type bipolaire.

L'eau subit une tension électrique (tension supérieure à la tension thermoneutre) et l'intervention catalytique du matériau de l'électrode, en occurrence le platine. Cette action conjuguée est suffisante pour briser les liens entre l'hydrogène et l'oxygène. Une présentation schématique du dispositif est montrée en **Figure 3-4**.



**Figure 3-4 : Principe de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide**

Le passage d'une conduction électronique à une conduction ionique permet aux électrons porteurs de charge négative, issus de l'oxydation anodique, de se déplacer dans le circuit électrique extérieur et les protons de migrer via la membrane solide vers le compartiment cathodique où se réalise la réduction (décharge des électrons) et ainsi production de l'hydrogène. A l'anode, l'eau est présentée et dissociée en oxygène, protons et des électrons. L'application d'un potentiel électrique aux bornes des électrodes (notamment avec du platine) d'une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte adéquat provoque les réactions suivantes :

A l'anode, l'eau est dissociée en oxygène, des protons et des électrons



A la cathode, les protons sont transportés à travers la membrane à la cathode sous l'effet d'un champ électrique où ils se combinent avec les électrons, puis arrivant au circuit externe pour former l'hydrogène :



Dans le cas de l'électrolyse PEM il existe trois configurations possible pour l'alimentation en eau [8, 9] :

1. Alimentation en eau liquide seulement du côté anodique, c'est la configuration la plus répandue puisque c'est à ce niveau que l'eau est consommée [9]

2. Alimentation en eau vaporisée seulement du coté anodique, les gaz obtenus à la sortie de l'électrolyseur seront mélangés avec la vapeur d'eau [8].
3. Alimentation en eau liquide à la fois du côté anodique et du côté cathodique, l'alimentation en eau du côté cathodique force l'eau à migrer de l'anode vers la cathode, ce qui ralentit le processus en général.

### 3.5.1 Matériaux utilisés pour la technologie de l'électrolyse membranaire

Les principaux constituants de l'électrolyse à membrane PEMWE sont : la membrane, les électrodes, la couche de diffusion et les plaques bipolaires. La couche de diffusion et les plaques bipolaires sont de même nature que celles utilisées pour la pile PEM. La membrane largement utilisé dans l'industrie est de type perfluorées, de même nature que celle utilisée pour la pile PEM, on retrouve les membranes commerciales Nafion®, Flemion®, Fumapem® and Aciplex® [9].

Les électrodes utilisées pour la PEMWE contiennent des matériaux catalytiques qui permettent d'accélérer les réactions d'oxydation anodique et les réactions de réductions cathodiques. Le choix du catalyseur utilisé repose sur deux aspects; le premier concerne l'activité electrocataylique, c'est à dire la capacité à catalysé la réaction anodique ou cathodique, deuxièmement, le coût engendré par l'exploitation du matériau, en favorisant le matériau peu coûteux. Pour l'anode, on retrouve l'utilisation des métaux nobles appartenant à la famille des métaux de transition, comme le groupe de platine: le palladium Pd, le platine Pt, ruthénium Ru, iridium Ir, rhénium Re, osmium Os, ruthénium Ru, et le nickel Ni [1]. Pour la cathode, on retrouve les mêmes matériaux que pour l'anode, et on utilise aussi l'or Au, et le niobium Nb [1]. Les oxydes des métaux de transitions sont considérés comme candidats de substitution aux métaux noble, car les oxydes engendrent moins de surtensions. La configuration classique correspond aux oxydes des métaux avec du platine (de 20 % à 60 % en masse de platine) [1, 10, 11], pour la cathode du noir de platine avec une teneur de 1 à 6 mg/cm<sup>2</sup>, pour l'anode du noir d'iridium du ruthénium et leurs oxydes avec une teneur de 1 à 2 mg/cm<sup>2</sup>, pour des application réelles l'oxyde d'iridium est largement répandu garce à sa stabilité et son activité électrochimique. D'autres type de possibilités existent, en cours de développement, pour augmenter la performance de la PEMWE par l'utilisation de catalyseur binaire et les oxydes mixtes [12, 13] :

- Oxydes bimétalliques composés d'oxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  et le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , oxyde de tantale  $\text{TaO}_2$ , oxyde d'antimoine  $\text{SbO}_2$ , dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  avec différents rapports,
- Oxydes mixtes composés de  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$  et d'autres métaux non nobles oxydes ( $\text{MO}_2$  avec  $M = \text{Sn, Ti, Mn, Ce, Ta, Nb}$ ).
- Oxydes ternaires de catalyseurs comme  $\text{Ir}_2\text{RuSnO}_8$
- Mélanges binaires de catalyseurs comme ( $\text{Ir}_2\text{RuO}_{16}$ ,  $\text{RuIrO}$ )

Nous avons résumé au Tableau 3-2 les données sur le type d'électrode utilisé pour la PEMWE.

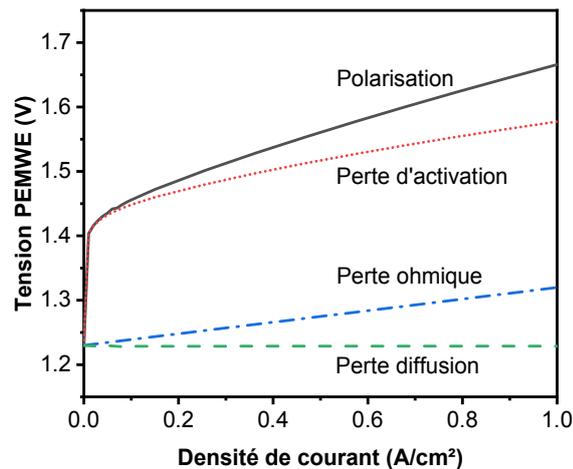
**Tableau 3-2: Matériau d'électrodes pour la PEMWE [1]**

Anode	Chargement (mg /cm <sup>2</sup> )	Cathode	Chargement (mg /cm <sup>2</sup> )	Température (°C)	Tension (Volt)
Ir	0.2	Pt	1	80	1.76
$\text{IrO}_2$	3	Noir de Pt	3	80	1.59
$\text{RuO}_2$	10	40% Pt/C	0.4	80	1.88
$\text{Ir}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$	3	30% Pt/C	0.5	80	1.65
40% Sn/Ir	2	20% Pt/C	0.4	80	1.70

Pt/C : noir de platine sur carbone supporté / Tension de la PEMWE pour 1 A/cm<sup>2</sup>.

### 3.5.2 Équations de conservation en régime permanent

La cellule d'électrolyse de l'eau membranaire peut être modélisée par un circuit électrique équivalent. Le potentiel global appliqué aux bornes de la cellule se compose du potentiel de Nernst et des différentes surtensions. Comme dans le cas d'une PEMFC, la tension d'électrolyse est une fonction du courant qui circule à travers la cellule, c'est un formalisme de la polarisation qui traduit l'influence des différents termes de chute de tension qui sont identifiables dans la courbe de la Figure 3-5.



**Figure 3-5: Courbe de polarisation de l'électrolyse PEM.**

On distingue les pertes qui sont semblables aux définitions introduites pour la PAC à savoir les pertes d'irréversibilités, pertes d'activation, Les pertes ohmiques et les pertes de diffusion. La perte par diffusion est caractérisée par la densité de courant limite, la densité de courant maximale que peut supporter la cellule d'électrolyse, qui est due aux limitations de transport de masse des réactifs ou des produits au niveau des électrodes.

La perte par activation correspond à la réaction d'oxydation anodique c'est la composante critique pour la tension d'électrolyse.

Contrairement pour le cas de la PAC où les pertes ohmiques et de diffusion sont dominant, dans le cas de la PEMWE c'est la perte d'activation qui est dominante, en raison de la présence de l'eau, réactif principal de l'électrolyse, la membrane est complètement hydratée ce qui améliore considérablement la conductivité protonique, par conséquent, les pertes ohmiques et de diffusions sont moins important [9].

Dans le cas d'un fonctionnement réversible, la tension nécessaire à l'électrolyse, en circuit ouvert est estimée à 1.229 V (LHV) et 1.481 V (HHV). Cependant, la tension réelle devient plus élevée en raison de l'apparition d'irréversibilités, et un des rôles de la modélisation est l'estimation de ces irréversibilités pour mieux les atténuer.

La tension du circuit équivalent ou la tension requise pour l'électrolyse,  $E_{\text{PEMWE}}$ , est exprimée comme la somme de la tension aux bornes des différents éléments qui composent le circuit équivalent [14]:

$$E_{\text{PEMWE}} = E_{\text{PEMWE,rev}} + \eta_{\text{PEMWE,anode}} - \eta_{\text{PEMWE,cathode}} + \eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{diff}} \quad (3.13)$$

Avec  $E_{\text{PEMWE,rev}}$  est la tension d'équilibre,  $\eta_{\text{PEMWE,anode}}$ ,  $\eta_{\text{PEMWE,cathode}}$  surtension au niveau de l'anode et de la cathode respectivement,  $\eta_{\text{ohmic}}$  résistance ohmique,  $\eta_{\text{diff}}$  tension interfaciale.

$E_{\text{PEMWE,rev}}$  est exprimée en fonction de la température  $T_{\text{PEMWE}}$  et de la pression  $p$ :

$$E_{\text{PEMWE,rev}} = \Delta G_{T_{\text{PEMWE}},p} / (2 \cdot F) \quad (3.14)$$

$\Delta G_{T_{\text{PEMWE}},p}$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est l'énergie libre de Gibbs, donnée par le relation suivante:

$$\Delta G_{T_{\text{PEMWE}},p} = \Delta G_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^* + R_g \cdot T_{\text{PEMWE}} \cdot \log(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5} / p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.15)$$

$R_g = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits,  $\Delta G_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^*$  est l'énergie libre de Gibbs à la température  $T_{\text{PEMWE}}$  et à la pression standard pressure  $p_0 = 1 \text{ atm}$  exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^* = \Delta H_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^* - T_{\text{PEMWE}} \cdot \Delta S_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^* \quad (3.16)$$

$\Delta H_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^*$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) enthalpie de la reaction à la température  $T_{\text{PEMWE}}$  et pression  $p_0$ ,  $\Delta S_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^*$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) entropie de la réaction à la température  $T_{\text{PEMWE}}$  et pression  $p_0$ ,  $\Delta H_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^*$  et  $\Delta S_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^*$  sont exprimés par les relations suivantes :

$$\Delta H_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^* = H_{\text{H}_2}(T_{\text{cat}}) + 0.5 \cdot H_{\text{O}_2}(T_{\text{ano}}) - H_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{ano}}) \quad (3.17)$$

$$\Delta S_{T_{\text{PEMWE}},p_0}^* = S_{\text{H}_2}(T_{\text{cat}}, p_0) + 0.5 \cdot S_{\text{O}_2}(T_{\text{ano}}, p_0) - S_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{ano}}, p_0) \quad (3.18)$$

$T_{\text{ano}}$  et  $T_{\text{cat}}$  sont les températures au niveau de la cathode et de l'anode respectivement.

$H_k$  et  $S_k$  pour chaque espèce chimiques ( $k = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) sont évaluées par les formules polynômiales développées par la NASA [15]:

$$H_g(T) = R_g \cdot T \quad (3.19)$$

$$\cdot \left( -\frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2 \cdot \log T}{T} + a_3 + \frac{a_4 \cdot T}{2} + \frac{a_5 \cdot T^2}{3} + \frac{a_6 \cdot T^3}{4} + \frac{a_7 \cdot T^4}{5} + \frac{a_8}{T} \right)$$

$$S_g(T) = R_g \cdot \left( -\frac{a_1}{T^2} - \frac{a_2}{T} + a_3 \cdot \log T + a_4 \cdot T + \frac{a_5 \cdot T^2}{2} + \frac{a_6 \cdot T^3}{3} + \frac{a_7 \cdot T^4}{4} + a_8 \right) \quad (3.20)$$

Les coefficient  $a_1$  a  $a_8$  sont valides dans le domaine de température de 200 K a 1000 K , voir Tableau 3-3.

**Tableau 3-3 : Coefficients pour le calcul de l'enthalpie et l'entropie [15]**

Coefficients	H <sub>2</sub> O (Liquide)	H <sub>2</sub> (Gas)	O <sub>2</sub> (Gas)
a <sub>1</sub>	- 3.95 × 10 <sup>4</sup>	4.08 × 10 <sup>4</sup>	- 3.43 × 10 <sup>4</sup>
a <sub>2</sub>	5.76 × 10 <sup>2</sup>	- 8.01 × 10 <sup>2</sup>	4.85 × 10 <sup>2</sup>
a <sub>3</sub>	9.32 × 10 <sup>-1</sup>	8.21 × 10 <sup>0</sup>	1.12 × 10 <sup>0</sup>
a <sub>4</sub>	7.22 × 10 <sup>-3</sup>	- 1.27 × 10 <sup>-2</sup>	4.29 × 10 <sup>-3</sup>
a <sub>5</sub>	- 7.34 × 10 <sup>-6</sup>	1.75 × 10 <sup>-5</sup>	- 6.84 × 10 <sup>-7</sup>
a <sub>6</sub>	4.96 × 10 <sup>-9</sup>	- 1.20 × 10 <sup>-8</sup>	- 2.02 × 10 <sup>-9</sup>
a <sub>7</sub>	- 1.34 × 10 <sup>-12</sup>	3.37 × 10 <sup>-12</sup>	1.04 × 10 <sup>-12</sup>
a <sub>8</sub>	- 3.30 × 10 <sup>4</sup>	2.68 × 10 <sup>3</sup>	- 3.39 × 10 <sup>3</sup>

### 3.5.3 Modélisation des surtensions

#### 3.5.3.1 La cinétique à l'interface des électrodes – Anode et Cathode

La modélisation développée pour le cas de la PEMFC nous a servi à avoir la même définition des surtensions et d'exploiter la même démarche de modélisation.

La cinétique d'électrode est modélisée en incorporant le courant d'échange, n'assumant aucune limitation au phénomène de transport, l'expression de Butler-Volmer est utilisée pour la réaction électrochimique globale à l'anode. Nous avons noté que l'équation de Butler-Volmer dérivée de la cinétique de l'électrolyse de l'eau, peut être exprimée différemment selon la prédominance des facteurs qui sont impliqués dans l'équation et des phénomènes pour lesquels on s'intéresse.

Nous choisissons d'appliquer l'expression suivante [16] :

La densité de courant anodique :

$$J_{\text{anode}} = J_{\text{ano}}^{\text{ref}} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{\beta_1} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0}\right)^{\beta_2} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{ano}} \cdot \nu_{e^-} \cdot F \cdot \eta_{\text{PEMWE,anode}}}{R_g \cdot T_{\text{ano}}}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} \cdot \nu_{e^-} \cdot F \cdot \eta_{\text{ano}}}{R_g \cdot T_{\text{ano}}}\right) \right] \quad (3.21)$$

La densité de courant cathodique :

$$J_{\text{cathode}} = J_{\text{cat}}^{\text{ref}} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}\right)^{\beta_3} \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} \cdot \nu_{e^-} \cdot F \cdot \eta_{\text{PEMWE,cathode}}}{R_g \cdot T_{\text{cat}}}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{\text{ano}} \cdot \nu_{e^-} \cdot F \cdot \eta_{\text{PEMWE,cathode}}}{R_g \cdot T_{\text{cat}}}\right) \right] \quad (3.22)$$

Avec :

$\nu_{e^-}$  coefficient stœchiométrique de la réaction considérée pour les nombres d'électrons impliqués et  $\alpha_{\text{ano}}, \alpha_{\text{cat}}$  coefficients de transfert de charge pour l'anode et la cathode, respectivement.

Les densités de courant d'échange à l'état de référence pour l'anode et la cathode respectivement, sont exprimées selon une équations de type Arrhenius [16]:

$$J_{\text{ano}}^{\text{ref}} = J_{\text{ano},0}^{\text{ref}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{\text{ano}}}{R_g} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ano}}} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3.23)$$

$$J_{\text{cat}}^{\text{ref}} = J_{\text{cat},0}^{\text{ref}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{\text{cat}}}{R_g} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{cat}}} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3.24)$$

Avec :

$T_0$  température de référence, 25°C,  $E_{\text{ano}}, E_{\text{cat}}$  énergie d'activation anodique et cathodique, respectivement,  $J_{\text{ano},0}^{\text{ref}}, J_{\text{cat},0}^{\text{ref}}$  densité de courant d'échange anodique et cathodique à l'état de référence  $T_0$ .

### 3.5.3.2 Simplification des équations de Butler – Volmer

Les paramètres  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  sont déterminés empiriquement. Dans une première étape, l'effet de la pression sur l'efficacité du PEMWE n'est pas considéré. Le processus de l'électrolyse est sous la pression atmosphérique. Ainsi nous pouvons choisir  $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ , [16, 17].

Les valeurs  $\alpha_{\text{ano}}, \alpha_{\text{cat}}$  peuvent varier entre 0 et 1, mais pour les métaux elles prennent les valeurs d'environ 0.5. Une valeur de 0.5 signifie que le complexe activé est exactement à mi-chemin entre les réactifs et les produits sur la coordonnée de la réaction, la structure reflète les réactifs et les produits équitablement.

Pour l'électrolyse de l'eau, on déduit facilement que  $\alpha_{\text{ano}} + \alpha_{\text{cat}} = 1$ ,  $\nu_{e^-} = 2$  pour la réaction anodique et  $\nu_{e^-} = -2$  pour la réaction cathodique.

Selon les simplifications prises ci-dessus, nous pouvons assumer les expressions suivantes pour les surtensions d'activation de l'anode et de la cathode.

$$\eta_{\text{PEMWE,anode}} = \frac{R_g \cdot T_{\text{ano}}}{2 \cdot F} \cdot \sinh^{-1}(0.5 \cdot J_{\text{anode}}/J_{\text{anode},0}) \quad (3.25)$$

$$\eta_{\text{PEMWE,cathode}} = \frac{R_g \cdot T_{\text{cat}}}{0.5 \cdot F} \cdot \sinh^{-1}(0.5 \cdot J_{\text{cathode}}/J_{\text{cathode},0}) \quad (3.26)$$

Selon Carmo et al. et Choi et al. [1, 18], dans le cas de l'utilisation des électrodes en platine les valeurs de  $J_{\text{anode},0}$  sont entre  $10^{-12} - 10^{-9}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ), et pour  $J_{\text{cathode},0}$  les valeurs sont entre  $10^{-4} - 10^{-3}$  ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Nous avons résumé des données sur la densité de courant d'échange pour quelques matériaux d'électrode, Tableau 3-4.

**Tableau 3-4: Densité de courant d'échange de quelques matériaux d'électrode PEMWE [19]**

Matériau d'électrode	Densité de courant d'échange ( $\text{A} / \text{cm}^2$ )
RuO <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-8}$
Rh	$5.1 \times 10^{-9}$
Pt	$1.7 \times 10^{-11}$
IrO <sub>2</sub>	$5.1 \times 10^{-12}$
RhO <sub>2</sub>	$7.5 \times 10^{-9}$

### 3.5.4 Résistance ohmique

La résistance ohmique est due aux résistances électriques dans la cellule d'électrolyse. Comme pour le cas de la pile à combustible, la résistance des électrodes et des plaques bipolaires est très faible par rapport à la résistance de la membrane [9], par conséquent, nous n'avons considéré que la résistance de la membrane dans le calcul de la résistance ohmique en utilisant la même équation développée au chapitre de la modélisation de la PEMFC, et il est évident que la

résistance de la PEM est proportionnelle à son épaisseur et inversement proportionnelle à la conductivité de la membrane.

### 3.5.5 Surtension de diffusion

Le développement des équations de la surtension de diffusion est déduit des travaux de Marangio et al. [14].

Au niveau de l'anode :

$$\eta_{\text{diff,ano}} = \frac{R_g \cdot T_{\text{ano}}}{4 \cdot F} \cdot \log(C_{\text{O}_2,\text{ME}}/C_{\text{O}_2,\text{ME},0}) \quad (3.27)$$

Au niveau de la cathode :

$$\eta_{\text{diff,cat}} = \frac{R_g \cdot T_{\text{cat}}}{2 \cdot F} \cdot \log(C_{\text{H}_2,\text{ME}}/C_{\text{H}_2,\text{ME},0}) \quad (3.28)$$

Avec  $C_{\text{O}_2,\text{ME}}$  et  $C_{\text{H}_2,\text{ME}}$  sont les concentrations de l'hydrogene et de l'oxygene au niveau de l'interface membrane-electrode,  $C_{\text{O}_2,\text{ME},0}$ ,  $C_{\text{H}_2,\text{ME},0}$  sont les concentrations à l'état de référence.

$$C_{\text{H}_2,\text{ME}} = C_{\text{H}_2,\text{ch}} + \delta_{\text{e,cat}} \cdot \dot{N}_{\text{H}_2}/D_{\text{H}_2,\text{cat}}^{\text{eff}} \quad (3.29)$$

$$C_{\text{O}_2,\text{ME}} = C_{\text{O}_2,\text{ch}} + \delta_{\text{e,ano}} \cdot \dot{N}_{\text{O}_2}/D_{\text{O}_2,\text{ano}}^{\text{eff}} \quad (3.30)$$

Avec  $\delta_{\text{e,cat}}$ ,  $\delta_{\text{e,ano}}$  sont les épaisseurs de la couche cathodique et de la couche anodique.

Nous considérons un processus électrochimique idéal dans lequel toutes les espèces impliquées sont régies par la loi d'électrolyse de Faraday. La quantité de matière produite par le courant, à l'interface électrode électrolyte, est proportionnelle à la quantité d'électricité utilisée, et les quantités de matière sont proportionnelles aux poids équivalents pour les éléments chimiques présents. La première hypothèse faite est que les espèces sont bien mélangées dans les compartiments anodiques et cathodiques, ainsi les concentrations extérieures ne diffèrent pas sensiblement des concentrations en volume. Les bilans de matière pour l'eau et l'oxygène à l'anode, et de l'hydrogène à la cathode peuvent être écrits comme suite :

$$\dot{N}_{\text{H}_2} = 2 \cdot \dot{N}_{\text{O}_2} = I_{\text{PEMWE}}/(2 \cdot F \cdot A_{\text{PEMWE,cell}}) \quad (3.31)$$

$I_{\text{PEMWE}}$  (Amp) est l'intensité de courant de l'électrolyse,  $A_{\text{PEMWE,cell}}$  est la surface

active d'électrolyse (cm<sup>2</sup>).  $C_{H_2,ch}$ ,  $C_{O_2,ch}$  sont les concentrations H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> au niveau des canaux de gaz, selon Marangio et al. [14] :

$$C_{H_2,ch} = p_{cat} \cdot y_{H_2,ch} / (R_g \cdot T_{cat}) \quad (3.32)$$

$$C_{O_2,ch} = p_{ano} \cdot y_{O_2,ch} / (R_g \cdot T_{ano}) \quad (3.33)$$

$p_{cat}$  et  $p_{ano}$  sont les pressions au niveau du compartiment anodique et cathodique.

Les compositions molaires de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> au niveau des canaux de gaz sont exprimées comme suit:

$$y_{H_2,ch} = \dot{N}_{H_2} / (\dot{N}_{H_2} + \dot{N}_{H_2O,cat}) \quad (3.34)$$

$$y_{O_2,ch} = \dot{N}_{O_2} / (\dot{N}_{O_2} + \dot{N}_{H_2O,ano}) \quad (3.35)$$

$\dot{N}_{H_2O,cat}$ ,  $\dot{N}_{H_2O,ano}$  représentent les flux molaires de l'eau au niveau de la cathode et de l'anode respectivement :

$$\dot{N}_{H_2O,ano} = (\dot{N}_{H_2O,m} + \dot{N}_{H_2O,cons}) / A_{PEMWE,cell} \quad (3.36)$$

$$\dot{N}_{H_2O,cat} = \dot{N}_{H_2O,m} / A_{PEMWE,cell} \quad (3.37)$$

$\dot{N}_{H_2O,cons}$  est le flux molaire de l'eau consommée par la réaction électrochimique et  $\dot{N}_{H_2O,m}$  est le flux net de l'eau à travers la membrane :

$$\dot{N}_{H_2O,cons} = \dot{N}_{H_2} \quad (3.38)$$

$$\dot{N}_{H_2O,m} = \dot{N}_{H_2O,m,I} / \dot{N}_{H_2O,m,II} \quad (3.39)$$

$$\dot{N}_{H_2O,m,I} = \frac{n_{drag} \cdot I_{PEMWE}}{F} - \frac{\kappa_{Darcy} \cdot A_{PEMWE,cell} \cdot \rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O} \cdot M_{m,H_2O}} \quad (3.40)$$

$$+ \frac{A_{PEMWE,cell} \cdot D_{w-m}}{\delta_m} \left[ \frac{\rho_{H_2O}(T_{cat}) - \rho_{H_2O}(T_{ano})}{M_{m,H_2O}} \right]$$

$$+ \frac{\delta_{e,ano}}{D_{H_2,anode}^{eff}} \cdot \frac{\dot{N}_{H_2O,cons}}{A_{PEMWE,cell}} \left. \right]$$

$$\dot{N}_{H_2O,m,II} = 1 - \frac{D_{w-m}}{\delta_m} \cdot \left[ \frac{\delta_{e,cat}}{D_{H_2,cathode}^{eff}} + \frac{\delta_{e,ano}}{D_{O_2,anode}^{eff}} \right] \quad (3.41)$$

$\kappa_{\text{Darcy}}$  coefficient de perméabilité de l'eau, selon Marangio et al. [14] la valeur utilisée par défaut  $\kappa_{\text{Darcy}} = 1.58 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  la viscosité de l'eau et  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  la masse volumique sont calculées en fonction de la température et de la pression en utilisant la base de données IAPWS [20].

$\lambda_m$  le taux d'hydratation de la membrane et  $n_{\text{drag}}$  est le coefficient électroosmotique estimé par la relation suivante [21] :

$$n_{\text{drag}} = \frac{2.5}{22} \cdot \lambda_m \quad (3.42)$$

$\delta_m$  est l'épaisseur de la membrane et  $D_{\text{w-m}}$  est le coefficient de diffusion de l'eau exprimée selon la relation développée par Xing et al. [22]:

$$D_{\text{w-m}} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = \quad (3.43)$$

$$\begin{cases} D_{\text{w-m}}^0 (2.56 - 0.33\lambda + 2.64 \cdot 10^{-2} \lambda_m^2 - 6.71 \cdot 10^{-4} \lambda_m^3), & \lambda_m > 4 \\ D_{\text{w-m}}^0 (6.65 - 1.25\lambda_m), & 3 < \lambda_m \leq 4 \\ D_{\text{w-m}}^0 (2.05 \cdot D_{\text{w-m}}^0 - 3.25), & 2 < \lambda_m \leq 3 \end{cases}$$

Le coefficient de diffusion de l'eau de référence est estimé par la relation suivante :

$$D_{\text{w-m}}^0 (\text{m}^2/\text{s}) = 1.0 \times 10^{-10} \cdot \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.44)$$

Il faut noter que dans le domaine des densités de courant élevées, la production de bulles d'hydrogène et d'oxygène s'intensifie, ce qui engendre un blocage de la couche catalytique, et l'altération du contact entre l'électrode et la membrane, ceci se traduit par l'apparition d'une surtension qui augmente de manière exponentielle en fonction de la densité de courant.

### 3.6 Estimation du taux de production de l'hydrogène

Le taux de production de l'hydrogène est estimé par la relation suivante [23] :

$$f_{\text{H}_2} (\text{Nm}^3/\text{h}) = 80.676 \cdot n_{\text{PEMWE,cells}} \cdot A_{\text{PEMWE,cells}} \cdot \eta_{\text{PEMWE}} \cdot J_{\text{PEMWE}} / (2F) \quad (3.45)$$

$n_{\text{PEMWE,cells}}$  avec le nombre de cellule qui compose l'électrolyseur, l'efficacité de l'électrolyseur est estimée de la manière suivante :

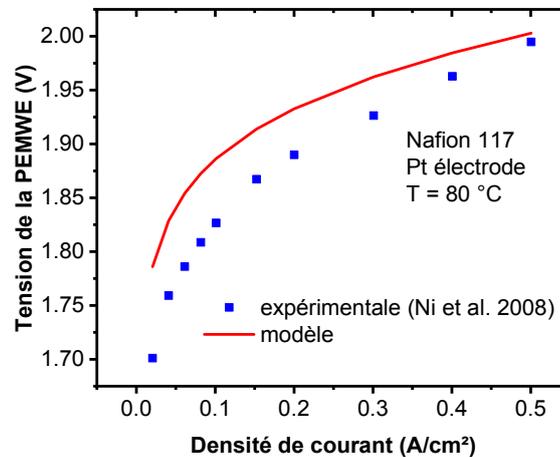
$$\eta_{\text{PEMWE}} = 1 - \frac{\eta_{\text{PEMWE,anode}} - \eta_{\text{PEMWE,cathode}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{diff}}}{E_{\text{PEMWE}}} \quad (3.46)$$

Pour procéder à l'optimisation du système de production, nous avons estimé l'énergie électrique consommée par l'électrolyseur par la relation suivante [23] :

$$C_{\text{PEMWE}} = \frac{n_{\text{PEMWE,cells}} \cdot I_{\text{PEMWE}} \cdot E_{\text{PEMWE}}}{f_{\text{H}_2}} \quad (3.47)$$

### 3.7 Validation du modèle de l'électrolyseur

Le modèle électrochimique précédent est employé pour simuler la tension de la cellule d'électrolyse de l'eau par membrane Nafion. Les valeurs numériques, Figure 3-6, sont comparées, aux données expérimentales publiées dans la littérature selon Ni et al. [24]. Les paramètres utilisés pour la validation sont :  $T_{\text{PEMWE}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 3 \text{ atm}$ ,  $A_{\text{PEMWE,cells}} = 5 \text{ cm}^2$ ,  $L_{\text{MEM}} = 50 \text{ }\mu\text{m}$ , la porosité de la couche de diffusion  $\epsilon_{\text{GDL}} = 0.5$ .



**Figure 3-6 : Courbe de comparaison entre le modèle numérique et les données expérimentales de l'électrolyse.**

Pour le modèle utilisé, nous avons calculé le coefficient de régression de  $R_{adj}^2 = 0.995$  et un écart type de  $\sigma = 0.004$ , nous pouvons conclure que le modèle est représentatif du phénomène d'électrolyse de l'eau, et l'écart dépend des hypothèses admises pour la simulation.

Pour le modèle de l'électrolyse de l'eau, les phénomènes de surtensions provoquent une augmentation de la tension pour la séparation de l'eau en hydrogène et oxygène, dans le cas idéal, sans présence de phénomène de surtension, la tension nécessaire serait égale à la tension réversible  $E_{PEMWE,rev}$ . Pour estimer l'influence de chaque surtension  $\eta_k$  sur la tension de l'électrolyse  $E_{PEMWE,rev}$ , nous avons visualiser les pourcentages d'augmentation attribués à chaque surtension par la relation suivante  $\Delta\eta_k = \left(\frac{\eta_k}{E_{PEMWE,rev}}\right) \times 100\%$  et  $k$  représente l'indentification des surtensions : activation, ohmique, diffusion.

Nous observons que le taux d'augmentation par rapport à la surtension d'activation est le taux dominant, Figure 3-7 (a)(b), entre 15 % et 30 %, le taux d'augmentation attribué à la surtension ohmique est inférieur à 10 % et celui de la surtension de diffusion est inférieure à 5 %, dans toute la gamme de variation de la densité courant. Il faut noter que la surtension d'activation intervient aussi bien pour les faibles valeurs que pour les valeurs élevées de la densité de courant, c'est une indication que le la surtension d'activation est inhérente au matériaux qui compose l'électrolyseur PEM.

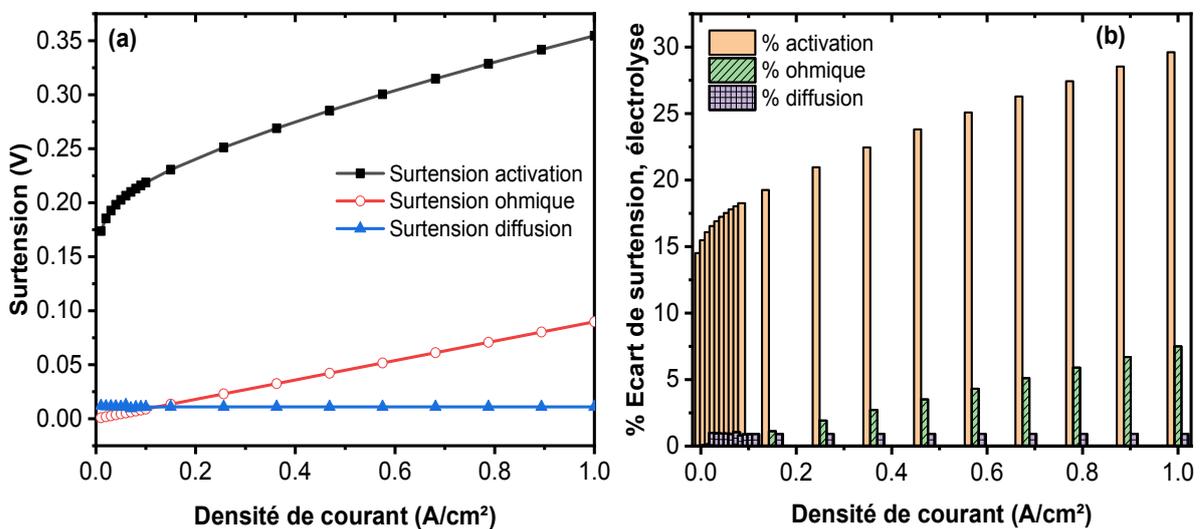


Figure 3-7 : (a) Surtension (b) écart de surtensions de l'électrolyseur

### 3.8 Analyse paramétrique

Après avoir estimé l'exactitude du modèle pour la tension d'électrolyse, il est employé pour analyser la contribution des différents paramètres qui peuvent avoir un effet significatif sur la tension de la cellule d'électrolyse.

#### 3.8.1 Influence de la température et de la pression sur l'efficacité énergétique de l'électrolyseur

Les paramètres de fonctionnement de l'électrolyseur sont la température et la pression, leurs influences est déterminante sur l'efficacité de l'électrolyseur, pour la température l'intervalle de variation est de 30 °C à 80°C et pour la pression l'intervalle de variation est de 3 atm à 10 atm.

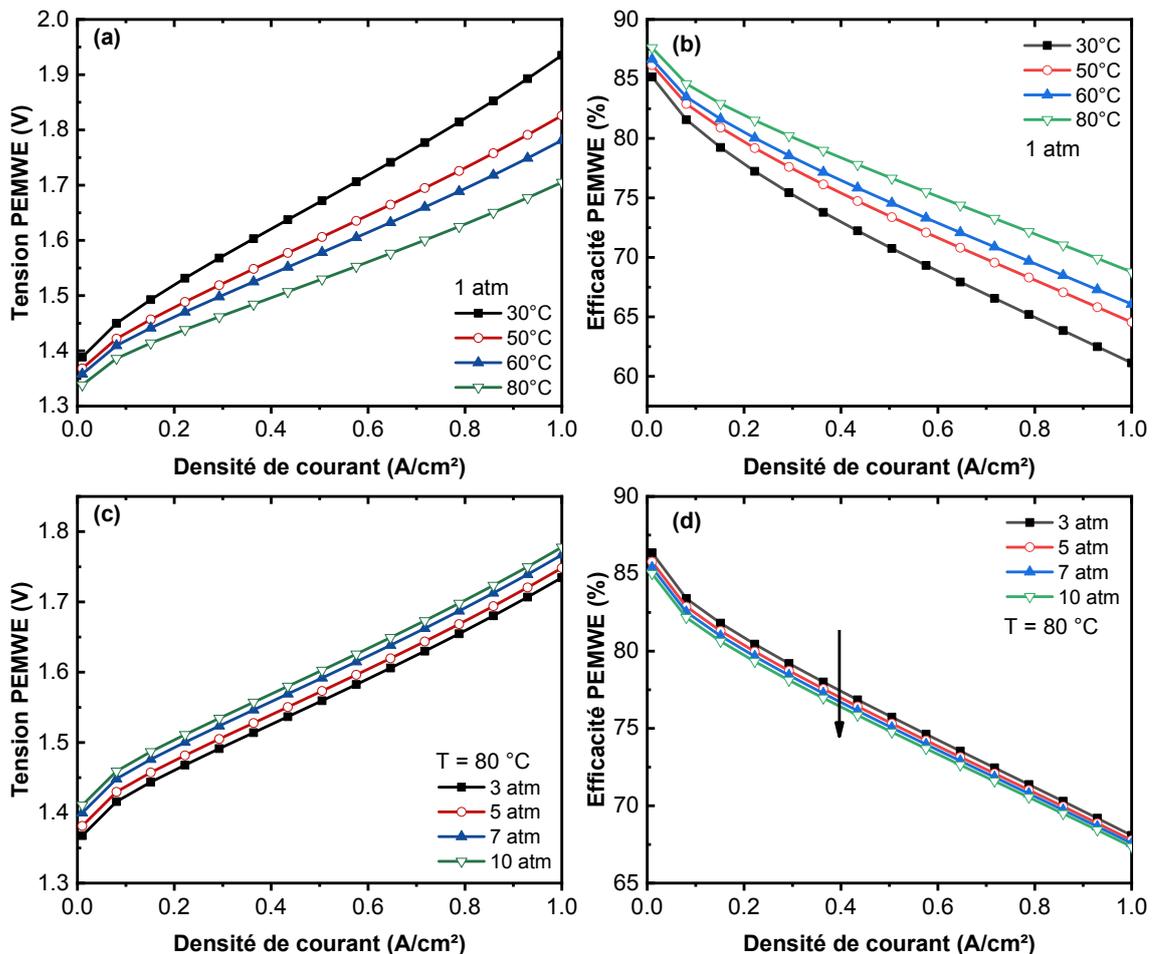


Figure 3-8 : Variation de la performance de la PEMWE en fonction de la température (a)(b) à 1 atm, et en fonction de la pression (c)(d) à 80 °C.

On observe que la tension d'électrolyse diminue avec l'augmentation de la température, Figure 3-8 (a) et augmente avec l'augmentation de la pression, Figure 3-8 (c). Autrement, on observe une amélioration de l'efficacité avec l'augmentation de la température, Figure 3-8 (b), et de la diminution de la pression, Figure 3-8 (d).

### REFERENCE CHAPITRE 3

1. Carmo, M., D.L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.
2. LeRoy, R.L., C.T. Bowen, and D.J. LeRoy, *The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. **127**(9): p. 1954-1962.
3. Onda, K., T. Murakami, T. Hikosaka, M. Kobayashi, R. Notu, and K. Ito *Performance Analysis of Polymer-Electrolyte Water Electrolysis Cell at a Small-Unit Test Cell and Performance Prediction of Large Stacked Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(8): p. A1069-A1078.
4. Audichon, T., *Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques: activation anodique de l'eau dans un électrolyseur PEM*. 2014, Poitiers.
5. Smith, J.M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 1950, ACS Publications.
6. De Saint Jean, M., *Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage-déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC-SOFC*. 2014, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
7. Buttler, A. and H. Spliethoff, *Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**: p. 2440-2454.
8. Agbli, K.S., *Modélisation multiphysique des flux énergétiques d'un couplage photovoltaïque-électrolyseur PEM-pile à combustible PEM en vue d'une application stationnaire*. 2012, Université de Franche-Comté.
9. Bessarabov, D., H. Wang, H. Li, and N. Zhao, *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. 2016: CRC press.
10. Su, H., B. Bladergroen, S. Pasupathi, V. Linkov, and S. Ji, *Performance Investigation of Membrane Electrode Assemblies for Hydrogen Production by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis*. Vol. 7. 2012. 4223-4234.
11. Rashid, M., M. Al Mesfer, H. Naseem, and M. Danish, *Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis*. Vol. ISSN. 2015. 2249-8958.
12. Lepasant, M., *Multi metal catalysts nano-organized for PEM fuel cell*. 2014, Université de Grenoble.
13. Coutanceau, C., S. Baranton, and T. Audichon, *Chapter 3 - Hydrogen Production From Water Electrolysis*, in *Hydrogen Electrochemical Production*, C. Coutanceau, S. Baranton, and T. Audichon, Editors. 2018, Academic Press. p. 17-62.

14. Marangio, F., M. Santarelli, and M. Cali, *Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(3): p. 1143-1158.
15. McBride, B.J., *NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species*. 2002: National Aeronautics and Space Administration, John H. Glenn Research Center at Lewis Field.
16. Peng, J. and S.J. Lee, *Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(2): p. 1182-1191.
17. Ju, H., H. Meng, and C.-Y. Wang, *A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005. **48**(7): p. 1303-1315.
18. Choi, P., D.G. Bessarabov, and R. Datta, *A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): p. 535-539.
19. Ahn, J. and R.J.J.o.a.e. Holze, *Bifunctional electrodes for an integrated water-electrolysis and hydrogen-oxygen fuel cell with a solid polymer electrolyte*. 1992. **22**(12): p. 1167-1174.
20. Wagner, W., J.R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mareš, K. Oguchi, H. Sato, I. Stöcker, O. Šifner, Y. Takaishi, I. Tanishita, J. Trübenbach, and T. Willkommen, *The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000. **122**(1): p. 150-184.
21. Springer, T.E., T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(8): p. 2334-2342.
22. Xing, L., X. Liu, T. Alaje, R. Kumar, M. Mamlouk, and K. Scott, *A two-phase flow and non-isothermal agglomerate model for a proton exchange membrane (PEM) fuel cell*. Energy, 2014. **73**(0): p. 618-634.
23. Ursúa, A., L. Marroyo, E. Gubía, L.M. Gandía, P.M. Diéguez, and P. Sanchis, *Influence of the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolyser*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(8): p. 3221-3233.
24. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(10): p. 2748-2756.

## CHAPITRE 4 STOCKAGE DE L'HYDROGENE

Ce chapitre porte sur la simulation du comportement dynamique de stockage sous forme solide de l'hydrogène dans un réservoir cylindrique à base d'alliage intermétallique. Notre but est d'établir un modèle à paramètres localisés qui permet de rendre compte de la cinétique de stockage de l'hydrogène.

### 4.1 Aperçu du principe de stockage de l'hydrogène

La production, le transport et l'utilisation de l'hydrogène ont une inertie qui imposent une étape de stockage qui doit être réversible, ayant la possibilité de charge et de décharge de l'hydrogène à volonté, sécurisé et avec peu de perte en énergie et matière. Le dispositif de stockage doit aussi être peu encombrant. Spécialement dans le cas de l'utilisation de véhicule électrique par pile à combustible, le stockage de l'hydrogène devient incontournable et asservi le système de manière technique, car le dispositif de stockage doit avoir un faible poids avec une grande capacité pour assurer une autonomie adéquate. D'une manière simplifiée, sachant que la masse volumique de l'hydrogène est de  $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  aux conditions normales de température et de pression, en utilisant le pouvoir calorifique inférieur de  $\text{H}_2$  de  $33.33 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$  pour la production d'une énergie électrique de 1 kWh il faut environ 333 litres d'hydrogène alors qu'il faut seulement 0.1 litres d'essence. Le défi réside dans le développement de système qui permet le stockage à grande échelle, par une augmentation de la capacité de stockage, dans des conditions d'encombrement, de coût énergétique et de sécurité raisonnable et compétitives.

L'hydrogène peut être stocké sous différentes formes. Sous forme de gaz, le stockage nécessite des pressions de compressions de 350 bar à 700 bar, cela correspond de  $28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $56 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , et un renforcement des structures de stockage [1]. Malgré que le remplissage d'un réservoir sous pression est rapide, la compression est couteuse en énergie, en effet, l'énergie mécanique nécessaire

pour comprimer un kilogramme d'hydrogène de 1 bar à 900 bar représente 8 777 kJ, il faut fournir une énergie environ égale à 15% de l'énergie calorifique stockée [2].

Sous forme liquide le stockage nécessite des températures cryogéniques, pour maintenir l'hydrogène à sa température de liquéfaction – 253 °C. On arrive alors à des densité du stockage de  $70.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  avec un volume énergétique de  $0.427 \text{ L} \cdot \text{kWh}^{-1}$ , un peu moins que pour le stockage par compression, par contre l'énergie nécessaire à la liquéfaction représente environ 30 % de l'énergie stockée [2]. L'utilisation d'un système type cryogénique induit des pertes thermiques, et le phénomène d'évaporation de l'hydrogène, "boil off" [1].

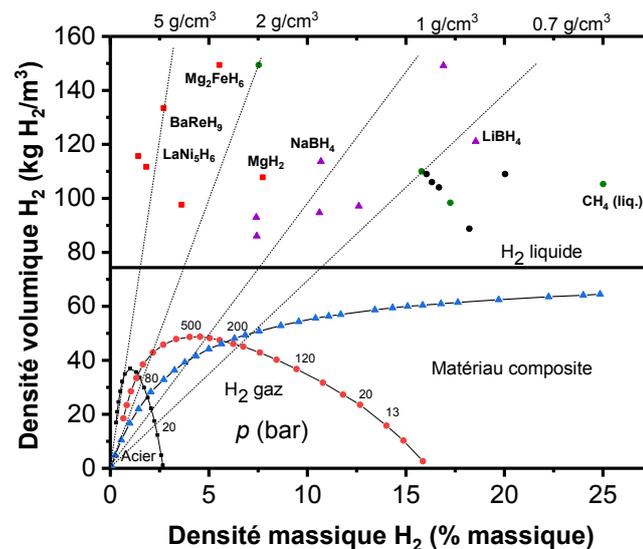
Pour pallier au problème de stockage en phase gaz et liquide, notamment pour augmenter la capacité de stockage et réduire les coûts, une alternative repose sur le stockage en phase condensée. Sous forme solide, le système de stockage offre la possibilité de travailler à des températures ambiantes et a des pressions réduites avec des densités volumiques de stockage plus importantes environ  $> 150 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  en comparaison pour le stockage en liquide de  $70 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  et en phase gaz  $< 40 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ , [3].

Dans la présente thèse, le système choisi pour la modélisation est le stockage en phase solide. La désignation de stockage solide ne signifie pas que l'hydrogène subit un changement d'état de la phase gaz vers la phase solide, il s'agit en réalité, d'un système de stockage qui permet d'utiliser l'affinité de l'hydrogène avec des composés pour atteindre un rapprochement des atomes d'hydrogène comparable à celui atteint dans un cristal solide [2, 4]. Il existe trois familles de composés utilisées pour le stockage : les composés carbonés, les hydrures chimiques et les hydrures métalliques, et selon chaque composé, on retrouve deux types de stockage solide :

**Stockage par adsorption** : L'hydrogène est fixé à la surface d'un solide poreux par les forces d'attraction secondaires dites de Van Der Waals ; on parle alors de physisorption. Les composés généralement utilisés sont carbonés.

**Stockage par absorption** : L'hydrogène établit une liaison chimique forte avec la matrice du stockage ; on parle alors de chimisorption. Ce qui implique un transfert d'électrons. Cette liaison peut être de type métallique (on parle alors d'hydrures métalliques) ou covalentes/ioniques (hydrures complexes).

Une étude de classification et de comparaison entre les différents matériaux utilisés pour le stockage a été menée par Züttel [3]. Ses résultats, reportés en Figure 4-1, montrent le taux de stockage par rapport à la densité massique et gravimétrique, et aussi la tendance de solution technologique utilisant les hydrures. Parmi les avantages qu'offre le système de stockage par l'utilisation d'hydrure est le fait qu'il est réversible, la variation de la pression dans le domaine d'absorption et de désorption permet de charger  $H_2$  à la pression de l'électrolyseur, et de décharger  $H_2$  à la pression de la pile à combustible. Une comparaison des modes de stockage est présentée au Tableau 4-1. Ce tableau révèle que le stockage par hydrure procure une économie en électricité par rapport aux modes de stockage liquide et surtout en phase gaz. Aussi, la fiabilité et la sécurité du système est assurée puisqu'il n'existe pas de fuite d'hydrogène et que le système reste opérationnel aux pressions modérées.



**Figure 4-1: Classification de différents matériaux pour le stockage de  $H_2$  selon la capacité volumique et la densité massique [3]**

Au nous avons résumés au Tableau 4-1 quelques avantages et inconvénients des principaux modes de stockage d'hydrogène.

**Tableau 4-1 : Différents mode de stockage de H<sub>2</sub>**

<b>Stockage gazeux</b>	<b>Stockage liquide</b>	<b>Stockage Solide</b>
<b>Avantages</b>		
Opérationnel jusqu'à 350 bar Cinétique rapide	Opérationnel Capacité volumique élevée	Flexibilité géométrique Coût énergétique de remplissage bas Sécurité d'utilisation à pression ambiante
<b>Inconvénients</b>		
Non opérationnel p > 700 bar Coût énergétique de remplissage élevée	Evaporation de H <sub>2</sub> Coût énergétique élevée pour la liquéfaction	Poids élevé Gestion d'échanges thermiques Capacité massique faible

#### 4.2 Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques

Un hydrure résulte de la liaison qui s'établit entre H<sub>2</sub> et un composé chimique, et selon le composé on obtient différent type d'hydrure. Il est intéressant d'examiner les processus liés à l'interaction de l'hydrogène avec un métal (hydrure), pour élaborer des stratégies d'optimisation. Selon Sandrock [5] les principales catégories d'alliages métalliques destinés pour le stockage sont :

- A, de type Mg/MgH<sub>2</sub>;
- A<sub>2</sub>B, de type Ti<sub>2</sub>Ni/Ti<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ;
- AB, de type TiFe/TiFeH<sub>2</sub> ;
- AB<sub>2</sub>, de type ZrV<sub>2</sub>/ZrV<sub>2</sub>H<sub>5,5</sub> ;
- AB<sub>5</sub> de type LaNi<sub>5</sub>/LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>.

L'hydrure métallique simple est constitué de deux éléments différents : un composé A et un composé B, le composé A est un hydrure stable de la famille des **métaux alcalino-terreux ou terres rares**, le composé B est le ma famille des **métaux de transition**.

Le phénomène de stockage de l'hydrogène dans un hydrure métallique ou intermétallique repose sur la cinétique d'adsorption-désorption gaz-solide. Le mécanisme global est un ensemble d'étapes réactionnelles, qui peuvent se manifester successivement ou en parallèle. Le dihydrogène sous forme de gaz s'adsorbe aux interstices de l'hydrure et développe une liaison atomique. Le formalisme réactionnel simplifier de l'interaction d'un alliage intermétallique A<sub>y</sub>B<sub>z</sub> avec l'hydrogène s'écrit comme suite [6] :



Pour un hydrure simple M on rencontre le formalisme réactionnel suivant :



Avec  $\Delta H$  enthalpie de la réaction, coefficient qui correspond à la teneur en hydrogène de l'hydrure :  $x = 0.5, 1, 2, 5$ . Il faut noter les deux réactions (4.1) et (4.2) sont exothermiques.

À tout moment le dihydrogène peut être récupéré par la cinétique de désorption, car le phénomène de sorption est réversible, néanmoins il existe un phénomène d'hystérésis selon le matériau utilisé et les conditions opératoires.

Les points essentiels à retenir dans le cas de l'utilisation de matériau de stockage sont [2, 7]:

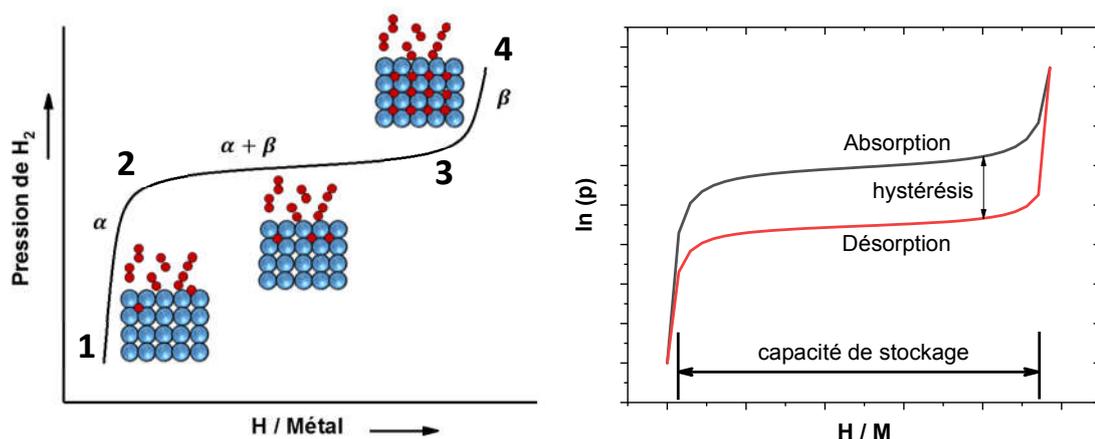
- Accumulation de  $H_2$  dans le réseau cristallin du métal et changement de phase du matériau.
- Réversibilité de la réaction entre l'atome d'hydrogène et la matrice métallique
- Décharge de  $H_2$  du fait du type de liaison quasi ioniques
- Capacité volumique élevée qui provient du rapprochement entre les atomes d'hydrogène.

L'utilisation d'hydrure pour le stockage de l'hydrogène est soumise à des exigences particulières, afin d'obtenir un taux de stockage élevée en respectant les conditions de sécurité et aussi rendre le système économiquement viable. Guo et al. [8] ont entrepris une étude sur les critères d'optimisation à adopter pour un matériau utilisé pour le stockage en phase solide de l'hydrogène :

- Capacité volumique : pour des considérations économique une capacité de stockage supérieur à 5 % est requise.
- Stabilité thermodynamique : durant le stockage, le maintien d'un temps de remplissage des réservoirs acceptable est nécessaire, et il faut tenir compte de la chaleur dégagée par le système qui peut altérer l'absorption, une température de désorption de 100 °C est requise à une pression atmosphérique, ce qui correspond à une enthalpie de formation autour de 15 – 25 kJ/mol $H_2$ .

- Stabilité cinétique : la cinétique d'adsorption doit être rapide pour le remplissage des réservoirs, et la cinétique de désorption doit être rapide pour alimenter la pile à combustible correspondant à la stœchiométrie de fonctionnement, en mode stationnaire ou transitoire.
- Réversibilité : l'hystérésis du cycle d'absorption/désorption doit suffisamment faible pour permettre un nombre de cycle important de charge/décharge de l'hydrogène et de diminuer la fréquence remplacement des réservoirs.
- Conductivité thermique : L'adsorption est exothermique et la désorption est endothermique, un système de dissipation de chaleur est requis, ce qui implique l'utilisation de matériaux avec des conductivités thermiques élevée.

Pour les critères comme la capacité, la cinétique et la réversibilité, il existe une propriété qui permet de les lier, c'est l'isotherme pression – composition – température. C'est une courbe qui traduit la variation de la pression, à l'échelle logarithmique, en fonction du rapport atomique hydrogène/métal (H/M) pour une température donnée, Figure 4-2.



**Figure 4-2 : Courbe de l'isotherme pression- composition.**

Au début de l'adsorption la surface du métal est libre de toute molécule :

- Au point 1 , au fur et à mesure de l'interaction de l'hydrogène avec la surface, il se produit une dissociation de la molécule de  $H_2$ , l'hydrogène dissout dans

le métal forme une solution solide d'insertion dite phase  $\alpha$ , puis les atomes H vont diffuser vers les interstices et réagir avec le métal, formation de la liaison M – H avec le développement de couche d'adsorption,

- Au point 2, l'hydrure se forme et la pression se stabilise, on parle de plateau d'adsorption
- Au point 3, le système arrive à 100 % de composition M – H, du fait de l'existence de différentes conformations (selon la valeur de la variable  $x$  des hydrures  $MH_x$ ), l'augmentation de la pression permet de saturer le système en hydrogène,
- Au point 4, l'hydrure obtenu est une phase stœchiométrique dite phase  $\beta$ . La Figure 4-2 représente le chemin inverse c'est-à-dire la désorption. Tous les autres paramètres sont ainsi déterminés graphiquement.

Les étapes de stockage de sont résumées comme suite [2, 7]:

- Adsorption physique (*physi-sorption*) de  $H_2$  sur la surface du métal.
- Adsorption chimique (*chimie-sorption*) de  $H_2$  en surface.
- Pénétration de  $H_2$  dans la matrice métallique avec formation de phase  $\alpha$  de solution solide d'insertion (occupation des interstices).
- Organisation des atomes H dans la maille cristalline du métal, formation phase  $\beta$ .
- Arrêt du processus de stockage par l'établissement de l'équilibre de potentiel chimique entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$ .

#### 4.3 Revue de la littérature sur les modèles de stockage d'hydrogène

L'utilité du modèle de simulation de stockage réside dans la flexibilité de l'intégration avec les modules de simulation de l'électrolyse et de la pile à combustible. Ainsi, nous avons choisi une approche unidimensionnelle à paramètres localisés pour concrétiser l'intégration et disposer d'une plateforme numérique pour l'optimisation du système. Nous avons aussi privilégié les articles de « review » parce qu'ils offrent une analyse très pertinente et spécifique du domaine d'études.

La diversité des matériaux candidat pour le stockage de l'hydrogène nécessite une méthode de caractérisation des propriétés, thermodynamique et cinétique, qui soit rapide, précise et fiable. Wei et al. [9] ont effectué une analyse critique des

différentes méthodes couramment utilisées pour la caractérisation des matériaux de stockage, en présentant la technique, les avantages et les inconvénients. Les méthodes sont : méthode Sieverts, méthode gravimétrique, spectrométrie de masse, spectroscopie de désorption thermique, analyse de diffraction de neutron et techniques électrochimiques.

Ren et al. [10] ont proposé un état de l'art sur les tendances et perspectives actuelles sur les matériaux pour le stockage de l'hydrogène. Il ressort de cette étude quatre points essentielles :

1. Pour les matériaux poreux, des efforts sont entrepris pour améliorer la capacité de stockage, augmenter la surface d'absorption et le volume libre.
2. Pour les hydrures métalliques et chimiques, un développement est dirigé vers l'amélioration de la thermodynamique et la cinétique de charge et de décharge de l'hydrogène.
3. L'amélioration de la mise en œuvre de matériaux et de la transition solide de l'échelle laboratoire vers l'application industrielle.
4. Initier le concept de stockage des formes ortho-para de l'hydrogène.

La vocation de l'étude de Afzal et al. [11] est de compiler les développements réalisés pour l'amélioration du transfert thermique lors du stockage de l'hydrogène. Dans cette étude, les auteurs proposent une classification des réacteurs à hydrure métallique sur la base de paramètres de transfert de chaleur. On retrouve une analyse des différentes techniques de transfert de chaleur focalisées sur la conductivité thermique de l'hydrure et sur le système de refroidissement du réservoir de stockage. Les mêmes auteurs arrivent à classer les techniques d'amélioration du transfert de chaleur : a) amélioration de la conductivité thermique de l'hydrure métallique comme l'ajout de mousse métallique ou d'un alliage, b) ajout d'une zone de transfert de chaleur comme l'ajout d'ailettes, de tubes de refroidissement, c) amélioration des paramètres de fonctionnement tels que la réduction de la température du fluide caloporteur et l'augmentation du coefficient de transfert thermique.

Abdin et al. [12] ont contribué à la modélisation unidimensionnelle de l'évolution de la température et de la pression dans un réservoir en hydrure. La simplification du modèle permet de résoudre le système d'équations pour l'incorporer dans

l'environnement Matlab/Simulink. La comparaison du modèle avec des résultats expérimentaux a permis de conclure que le modèle est fiable.

Jemni et al. [13] et Kaplan et al. [14] sont les précurseurs de la simulation numérique de différents matériaux de stockage de l'hydrogène. Leurs études portent sur l'investigation, par simulation numérique, des différents paramètres, opératoires, géométrique, sur les performances de stockage. Les modèles développés sont progressivement unidimensionnels vers les modèles 3D complexe. Jemni et al. [13] et Kaplan et al. [14] ont étudié le même type de réacteur remplie de  $\text{LaNi}_5$ . Les deux auteurs ont montré que l'évolution espace – temps de la température du solide et du gaz est identique avec un écart de 9 K.

Il existe différentes approches de modélisation dans la littérature. À partir des travaux de Mohammadshahi et al. [15] et de Lototskyy et al. [6] sur l'état de l'art de la modélisation du stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, nous avons raffiné la recherche bibliographique sur les modèles unidimensionnels à paramètres localisés, afin d'obtenir un bloc de modèle différentiel intégrable avec le bloc différentiel de la pile à combustible et du bloc différentiel de l'électrolyseur.

Talaganis et al. [16] ont développé un modèle simplifié à paramètres localisés avec validation du résultat avec des données expérimentales obtenus de la littérature. Le modèle a été utilisé pour observer le comportement d'adsorption et de désorption pour deux types d'alliages le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ . Ensuite, les auteurs ont proposé une réduction du modèle en considérant que la vitesse de réaction est constante, ce qui permet une réduction du temps de calcul et les ressources de calcul sans altérer la précision.

Cho et al. [17] ont proposé un modèle de simulation dynamique pour un système de charge et de décharge pour le système  $\text{H}_2 - \text{LaNi}_5$ , avec une étude de l'influence de la température et de la pression sur le comportement temporel du débit massique de l'hydrogène. Le modèle inclut un système de commande pour la simulation de la variation de la consommation ou de la demande en hydrogène. Les auteurs ont développé un modèle de simulation sous l'environnement Matlab/Simulink pour visualiser et quantifier le comportement dynamique de la décharge de l'hydrogène en fonction de la variation de la température et de la pression. Les auteurs ont observé une diminution de la température du réservoir de stockage au cours de la

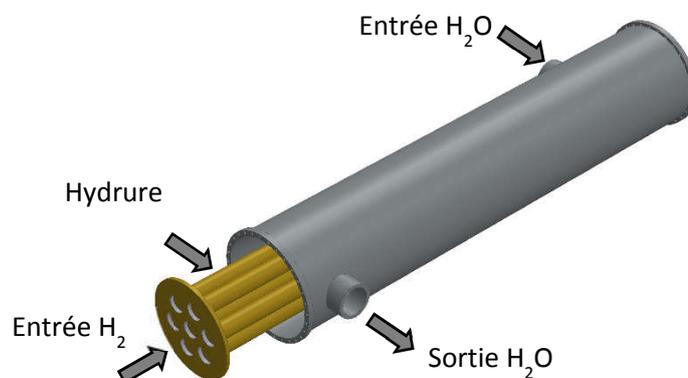
période initiale de décharge en raison du fait que la désorption est une réaction endothermique. La température du réservoir se stabilise grâce à la circulation contrôlée de l'eau dans le circuit de refroidissement. Le taux de décharge de l'hydrogène est supposé être limité à 0,6 kg / h, ce qui correspond à la demande en hydrogène pour une pile à combustible de 10 kW.

Xiao et al. [18] ont présenté un modèle pour l'adsorption de l'hydrogène dans du charbon actif, avec l'adoption d'une version modifiée de l'isotherme de Dubinin–Astakhov. La particularité de ce modèle réside dans la généralisation pour les alliages métalliques. Pour leur étude, les auteurs ont observé que la température varie peu pour les gammes étudiées de débit d'écoulement de l'eau dans le circuit de refroidissement, ils ont obtenu une valeur constante de coefficient de transfert de chaleur de  $36 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . En outre, il est démontré que le lit de charbon actif adsorbe rapidement l'hydrogène même lorsque de l'hydrogène est chargé à un débit relativement élevé.

Nous avons choisi d'appliquer un modèle à paramètres localisés pour décrire le comportement de stockage de l'hydrogène dans un réservoir à hydrure métallique. Le modèle est général dans la description des phénomènes de sorption et il est totalement-exhaustif pour son application à d'autres types d'alliages.

#### 4.4 Modèle de simulation du stockage de l'hydrogène

Le modèle de simulation repose sur un bilan massique et un bilan d'énergie du comportement de l'hydrogène dans un réservoir cylindrique, avec un échangeur de chaleur utilisant de l'eau, nous avons adopté la même configuration, Figure 4-3, utilisée par Gonzatti et al. et Cho et al. [17, 19].



**Figure 4-3 : Réservoir de stockage de H<sub>2</sub>**

L'équation de conservation de masse pour l'hydrogène, s'écrit selon un bilan de matière [19] :

$$\frac{dm}{dt} = -a_x \cdot \frac{dX}{dt} - \dot{m}_{\text{sortie}} + \dot{m}_{\text{entrée}} \quad (4.3)$$

$\dot{m}_{\text{entrée}}$  ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\dot{m}_{\text{sortie}}$  ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) débits massiques d'hydrogène à l'entrée et à la sortie du réservoir, respectivement,  $X = [H]/[M]$  rapport atomique hydrogène/métal,  $m$  (kg) quantité d'hydrogène adsorbée,  $a_x$  (kg) facteur de conversion du rapport atomique à la concentration, définit par l'équation suivante :

$$a_x = \frac{[MH]m_{MH}M_{H_2}}{2M_{MH}} \quad (4.4)$$

$M_{H_2}$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M_{MH}$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) les masses molaires de l'hydrogène et de l'hydrure métallique, respectivement,  $m_{MH}$  (kg) la masse totale de l'hydrure métallique,  $[MH]$  nombre de molécules d'hydrure. On peut déduire ainsi la quantité de  $H_2$  stockée dans l'hydrure en mole :

$$N_{H_2} = X \cdot \frac{[MH]m_{MH}}{2M_{MH}} \quad (4.5)$$

L'équation de conservation de l'énergie :

$$C \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H}{M_{H_2}} \cdot a_x \cdot \frac{dX}{dt} + \dot{m}_f \cdot c_{p,f} \cdot \epsilon \cdot (T_{f,\text{sortie}} - T) + \dot{m}_{\text{entrée}} \cdot h_{\text{entrée}} - \dot{m}_{\text{sortie}} \cdot h_{\text{sortie}} \quad (4.6)$$

$$C = c_{rés} \cdot m_{rés} + c_{MH} \cdot m_{MH} \quad (4.7)$$

Avec  $f$  : le fluide de refroidissement et  $C$  ( $\text{J} \cdot \text{Kelvin}^{-1}$ ) : débit de capacité calorifique totale,  $c_{rés}$ ,  $c_{MH}$  : la capacité calorifique du matériau du réservoir et de l'hydrure, respectivement.  $m_{rés}$ ,  $m_{MH}$  : la masse du réservoir et de l'hydrure respectivement,  $\Delta H$  : enthalpie de réaction de sorption,  $c_{p,f}$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) : la capacité calorifique du fluide,  $\dot{m}_f$  ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) : débit massique du fluide,  $\epsilon$  : efficacité thermique de l'échangeur de chaleur,  $T_{f,\text{sortie}}$  (K) : température du fluide à la sortie du réservoir,  $T$  (K) : température de l'isotherme de sorption,  $h_{\text{entrée}}$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $h_{\text{sortie}}$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) enthalpie spécifique d'entrée et de sortie.

Etant donné que le réservoir de stockage est fabriqué avec de l'acier inoxydable le terme  $\dot{m}_{entrée} \cdot h_{entrée} - \dot{m}_{sortie} \cdot h_{sortie}$  est négligeable comme indiqué par Gambini et al. [20]. Dans le cas de l'adsorption en régime stationnaire le débit massique d'entrée de l'hydrogène est estimé par la relation  $\dot{m}_{entrée} = a_x \cdot \frac{dX}{dt}$ .

Pour estimer l'efficacité de l'échange thermique nous utilisons la relation suivante [20] :

$$\epsilon = 1 - \exp\left(-\frac{U \cdot A_{rés}}{\dot{m}_f \cdot c_{p,f}}\right) \quad (4.8)$$

Le coefficient global d'échange thermique  $U$  est estimé par l'équation suivante :

$$U = \left( \frac{1}{hh} + \frac{r_{ext} \log \frac{r_{ext}}{r_{int}}}{k_{rés}} + \frac{r_{ext} \log \frac{r_{ext}}{r_m}}{k_{MH}} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

Avec  $A_{rés}$  surface de l'échange thermique,  $r_{int}, r_{ext}$  rayon intérieur et extérieur, respectivement,  $k_{rés}, k_{MH}$  conductivité thermique du réservoir et de l'alliage, respectivement.  $r_m$  est la distance sur laquelle la température du lit de l'alliage métallique ne devient pas uniforme, cette valeur est estimée par le rayon intérieur  $r_m \approx r_{int}$ ,  $hh$  coefficient de convection thermique du liquide de refroidissement.

La relation mathématique de la cinétique de sorption de l'hydrogène nous permet d'estimer la variation de la concentration atomique de l'hydrogène selon l'équation suivante [21] :

$$\frac{dX}{dt} = k_{a,d} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,d}}{R \cdot T}\right) \cdot \log\left(\frac{p_{a,d}}{p_{eq}}\right) \cdot |X - X_{lim}| \quad (4.10)$$

Avec  $k_{a,d}$  : constante de la vitesse de la cinétique d'adsorption et de désorption, respectivement,  $E_{a,d}$  : énergie d'activation,  $X_{lim}$  concentration atomique limite.

Pour estimer les valeurs des pressions d'absorption et de désorption, nous admettons un profil d'isotherme de sorption basé sur le formalisme empirique de Dhaou et al. [22] :

$$p_{a,d} = f_{a,d} \exp\left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (4.11)$$

La fonction  $f_{a,d}$  est obtenue par interpolation polynomiale sur des données expérimentales ; les préfixes  $a,d$  symbolisent l'adsorption et la désorption respectivement.  $\Delta H$  est l'enthalpie de la réaction de formation de l'hydrure métallique avec l'hydrogène,  $T_{ref}$  est la température de référence.

Le modèle de stockage représenté par les équations **(4.3)(4.6)(4.10)** est un système d'équations différentiel ordinaire, dont la résolution est possible par l'utilisation de la méthode Runge-Kutta d'ordre quatre.

#### 4.4.1 Validation du modèle de stockage

Dans cette analyse du modèle de stockage de  $H_2$  le choix du modèle de simulation répond aux éléments suivants :

1. La reproductibilité et la disponibilité des données de simulation
2. La résolution du modèle de simulation induit un temps réduit.
3. Comparaison du résultat de simulation avec ceux de modèles complexes.

Pour valider le modèle, nous avons utilisé la même configuration et les données expérimentales de Muthukumar et al. [23],[24]. L'hydrure utilisé est un alliage de mischmétal (Mm)  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , dont les propriétés de sorption sont regroupées au Tableau 4-2 et au Tableau 4-3. Nous avons aussi utilisé la même approche numérique que Gambini et al., Muthukumar et al. [20, 24], avec une la longueur du réservoir cylindrique de stockage de 475 mm, un rayon intérieur de 6 mm, un rayon extérieur de 13.5 mm et l'épaisseur de 3 mm.

**Tableau 4-2 : Coefficient de l'isotherme de sorption  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ ,  $T_{ref} = 298$  K, [25]**

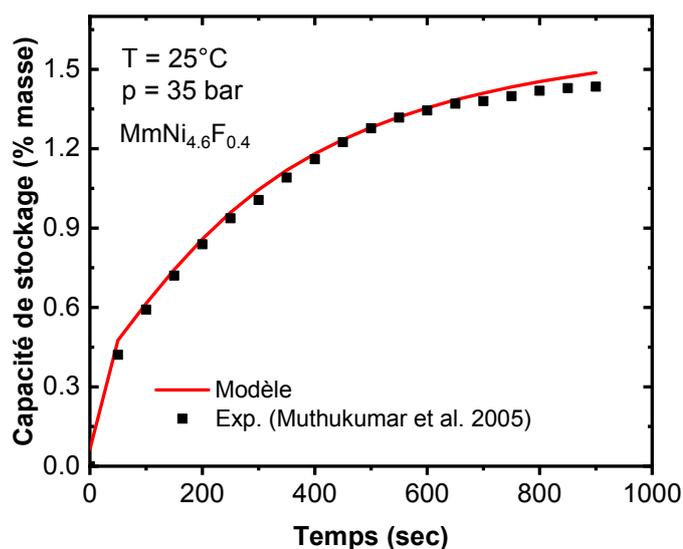
Coefficients	Adsorption
$a_0$	1.086
$a_1$	291.262
$a_2$	-2471.830
$a_3$	13076.3
$a_4$	42253.8
$a_5$	85214.4
$a_6$	-107983
$a_7$	83863.7
$a_8$	-36592
$a_9$	6887.85

Le coefficient de convection thermique a été estimé expérimentalement par Muthukumar et al. [23] par la valeur de  $hh = 1257 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Tableau 4-3 : Données de l'isotherme de sorption  $MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$ , [20, 22, 23, 25, 26]**

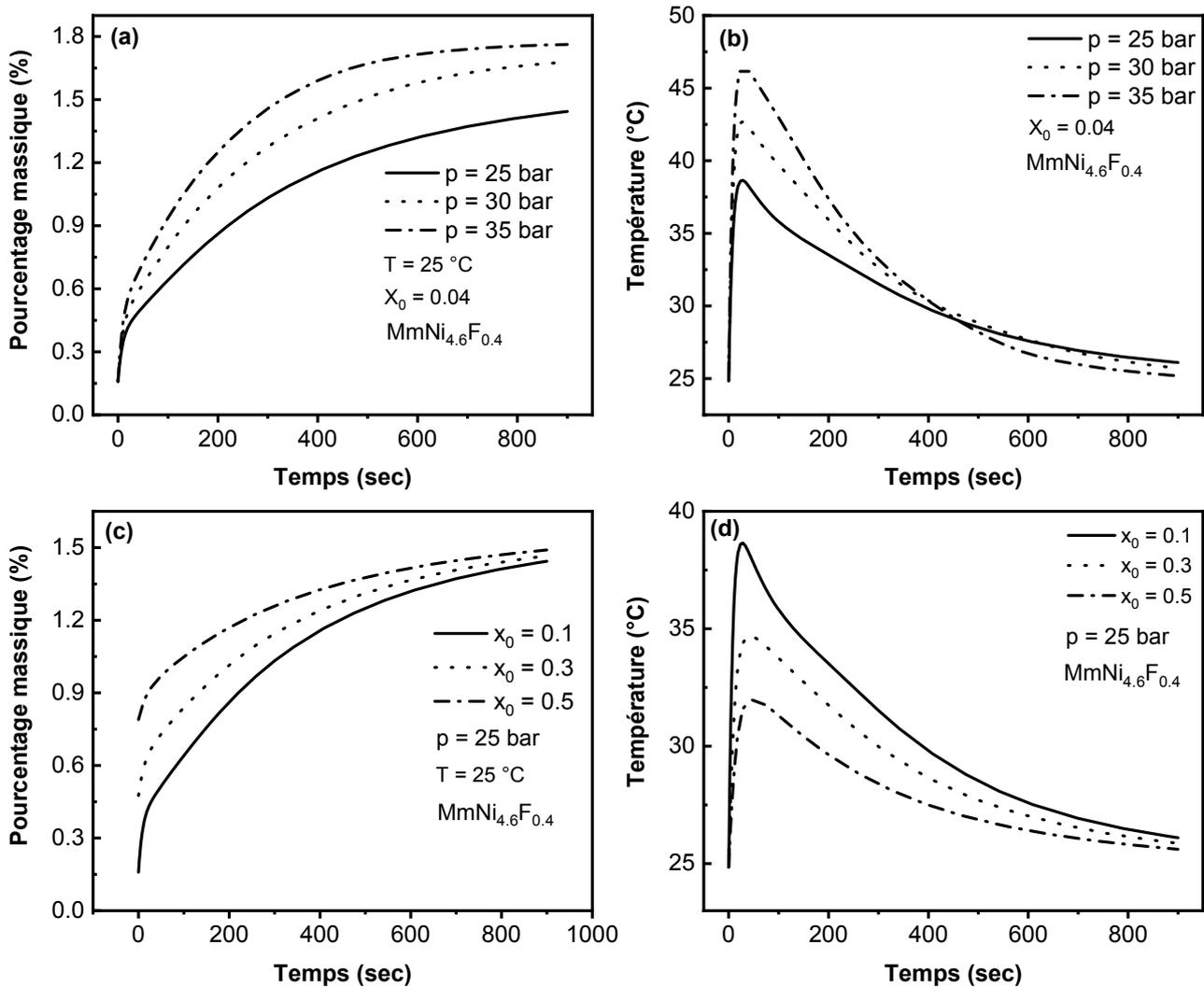
Paramètre	Valeur
$[MH]$	6
$M_{MH}$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	380 (estimation)
$m_{MH}$ (kg)	0.5
$m_{rés}$ (kg)	0.5
$\rho_{MH}$ ( $kg \cdot m^{-3}$ )	8500
$c_{MH}$ ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	350
$c_{rés}$ ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )(acier inox.)	500
$\Delta H$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	-23 000
$E$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	25 000
$X_{lim}$	1.2
$k_{rés}$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	16.2
$k_{MH}$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	5 (estimation)
$C$ (J/kelvin)	500
$\dot{m}_f$ ( $kg \cdot sec^{-1}$ )	0.0366
$c_f$ ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	4185.5 (eau a 15 °C et 1 bar)
$\epsilon$	0.09

En Figure 4-4, on représente la comparaison entre le résultat du modèle théorique et les données expérimentales. On obtient un facteur de régression de  $R^2 = 0.9838$  et un facteur de régression ajusté  $R^2_{adj} = 0.9828$  indiquant que le modèle de simulation est assez précis.



**Figure 4-4 : Courbe de comparaison entre le modèle numérique et les données expérimentales du stockage de  $H_2$  [23]**

Nous avons effectué une simulation, à partir du modèle développé pour le stockage, pour visualiser l'évolution de la concentration et de la température en fonction du temps, dans le réservoir de stockage, avec différentes valeurs de la pression et de du taux initial d'hydrogène. Les résultats sont reportés en Figure 4-5.



**Figure 4-5 : Variation du pourcentage de stockage (a)(c) et de la température (b)(d) en fonction de la pression et de concentration initiale.**

Figure 4-5 (a), on peut remarquer, d'une façon générale, que le pourcentage massique s'améliore avec l'augmentation de la pression, une augmentation de 40 % de la pression engendre une augmentation de 40 % de la capacité de stockage,

et le temps nécessaire pour atteindre la valeur limite augmente avec l'augmentation de la pression.

Figure 4-5 (b), on observe que la température atteint un maximum rapidement puis diminue pour atteindre la valeur de la température du fluide de refroidissement de 25 °C. Aux premiers instants de l'adsorption et en raison de la faible conductivité thermique de l'hydrure, la quantité de chaleur d'absorption générée ne peut pas être transférée du lit au fluide de refroidissement rapidement de ce fait l'excès de chaleur est stocké dans le lit d'hydrure lui-même ce qui entraîne une augmentation soudaine de la température du lit. Avec la progression de la cinétique et l'amélioration du transfert de chaleur la température diminue périodiquement. On remarque aussi que l'augmentation de la pression provoque une augmentation de la température et en raison de l'influence de la pression sur la cinétique la valeur finale nécessite un certain temps qui dépende la pression, ainsi pour la pression de 25 bar il faut un temps supplémentaire par rapport à la pression de 35 bar.

Figure 4-5 (c), on observe une amélioration de la capacité de stockage en fonction de l'augmentation de la valeur initiale de  $H_2$ , par contre une diminution de la température est observée Figure 4-5 (d) que l'on peut expliquer par le fait que d'augmenter la quantité initiale de  $H_2$  le processus tend vers la saturation du lit d'hydrure et piégeage de  $H_2$  dans la structure de l'hydrure proche de l'état solide, ce que favorise un abaissement de la température.

#### REFERENCE CHAPITRE 4

1. Energy, D.o. *Hydrogen Storage*. 2017 [cited 2017 24 Nov. 2017]; Available from: <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
2. Salque, B., *Caractérisation mécanique de la respiration des hydrures pour une conception optimisée des réservoirs de stockage de l'hydrogène par voie solide*. 2017, Université Grenoble Alpes.
3. Züttel, A., *Materials for hydrogen storage*. *Materials Today*, 2003. **6**(9): p. 24-33.
4. Charlas, B., *Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène*. 2013, Université de Grenoble.
5. Sandroock, G., *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999. **293-295**(Supplement C): p. 877-888.
6. Lototskyy, M.V., I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, and V. Yartys, *The use of metal hydrides in fuel cell applications*. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017. **27**(1): p. 3-20.
7. Sandroock, G., *State-of-the-Art Review of Hydrogen Storage in Reversible Metal Hydrides for Military Fuel Cell Applications*. 1997, SUNATECH INC.
8. Guo, Z., C. Shang, and K. Aguey-Zinsou, *Materials challenges for hydrogen storage*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. **28**(7): p. 1467-1473.
9. Wei, T.Y., K.L. Lim, Y.S. Tseng, and S.L.I. Chan, *A review on the characterization of hydrogen in hydrogen storage materials*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **79**: p. 1122-1133.
10. Ren, J., N.M. Musyoka, H.W. Langmi, M. Mathe, and S. Liao, *Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(1): p. 289-311.
11. Afzal, M., R. Mane, and P. Sharma, *Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: A review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(52): p. 30661-30682.
12. Abdin, Z., C.J. Webb, and E.M. Gray, *One-dimensional metal-hydride tank model and simulation in Matlab–Simulink*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. **43**(10): p. 5048-5067.
13. Jemni, A. and S.B. Nasrallah, *Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995. **20**(1): p. 43-52.
14. Kaplan, Y. and T.N. Veziroglu, *Mathematical modelling of hydrogen storage in a LaNi<sub>5</sub> hydride bed*. *International journal of energy research*, 2003. **27**(11): p. 1027-1038.
15. Mohammadshahi, S., E.M. Gray, and C. Webb, *A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. **41**(5): p. 3470-3484.

16. Talaganis, B., G. Meyer, and P. Aguirre, *Modeling and simulation of absorption–desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(21): p. 13621-13631.
17. Cho, J.-H., S.-S. Yu, M.-Y. Kim, S.-G. Kang, Y.-D. Lee, K.-Y. Ahn, and H.-J. Ji, *Dynamic modeling and simulation of hydrogen supply capacity from a metal hydride tank*. international journal of hydrogen energy, 2013. **38**(21): p. 8813-8828.
18. Xiao, J., Z. Zhou, D. Cossement, P. Bénard, and R. Chahine, *Lumped parameter model for charge–discharge cycle of adsorptive hydrogen storage system*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013. **64**: p. 245-253.
19. Gonzatti, F. and F. Farret, *Mathematical and experimental basis to model energy storage systems composed of electrolyzer, metal hydrides and fuel cells*. Energy Conversion and Management, 2017. **132**: p. 241-250.
20. Gambini, M., M. Manno, and M. Vellini, *Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(21): p. 6178-6187.
21. Kavadias, K.A., D. Apostolou, and J.K. Kaldellis, *Modelling and optimisation of a hydrogen-based energy storage system in an autonomous electrical network*. Applied Energy, 2018. **227**: p. 574-586.
22. Dhaou, H., F. Askri, M.B. Salah, A. Jemni, S.B. Nasrallah, and J. Lamloumi, *Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by LaNi<sub>5</sub> and two related pseudobinary compounds*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(5): p. 576-587.
23. Muthukumar, P., M. Prakash Maiya, and S.S. Murthy, *Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(15): p. 1569-1581.
24. Muthukumar, P., A. Satheesh, U. Madhavakrishna, and A. Dewan, *Numerical investigation of coupled heat and mass transfer during desorption of hydrogen in metal hydride beds*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(1): p. 69-75.
25. Askri, F., M.B. Salah, A. Jemni, and S.B. Nasrallah, *Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with MmNi<sub>4.6</sub> Fe<sub>0.4</sub>*. international journal of hydrogen energy, 2009. **34**(16): p. 6705-6711.
26. Whatcott, G.D., *Metal hydride thermal battery design, lumped capacitance modeling and validity criteria*. 2013: The University of Utah.

## CHAPITRE 5 METHODE D'OPTIMISATION

Aux chapitres précédents, nous avons établi les modèles de simulation qui constituent le point de départ pour l'application de méthodes d'optimisation.

### 5.1 Introduction

La modélisation mathématique joue un rôle essentiel dans le développement des piles à combustible, en effet dans le contexte économique, énergétique et dans le contexte de durabilité, le fonctionnement optimal de la PAC est un objectif à atteindre. La modélisation est un outil pour mener des expériences numériques sur des situations et des phénomènes nécessitant une configuration expérimentale complexe avec des coûts élevés, comme l'étude des différents matériaux utilisés dans la couche catalytique et dans la couche électrolytique, la géométrie des écoulements dans les canaux de gaz dans la couche de diffusion, le comportement statique et dynamique.

La modélisation de la PAC a été développée au cours des trois dernières décennies de manières intensives, comme l'ont rapporté Haraldsson et Wipke [1]. Pour le cas de la PAC de type PEM, nous avons recensé plusieurs modèles de différentes approches de modélisation et de complexité variable. Chaque modèle se caractérise par des paramètres intrinsèques inhérents à la stratégie de modélisation et aux facteurs, qui déterminent le fonctionnement du système, comme la pression, la température, l'humidité ambiante, les propriétés physico-chimique des matériaux utilisés et la géométrie des cellules. Ces paramètres sont généralement estimés à partir de données expérimentales, y compris l'optimisation des paramètres, par la méthode du moindre carré, ou estimés à partir d'une approche théorique. Ces facteurs produisent une variabilité et une incertitude sur le modèle et comme le rapportent Correa et al. [2], les incertitudes résultent de la mesure expérimentale et/ou de paramètres mal définis. Ces incertitudes ont des effets négatifs sur la précision du modèle. Par conséquent, plus le modèle est précis et moins de variabilité sur les performances de la PAC seront observées.

Afin d'obtenir de meilleures prédictions du modèle, une méthode d'évaluation doit être appliquée pour quantifier l'incertitude ou les niveaux de confiance auxquels les paramètres sont estimés et pour visualiser l'effet des facteurs d'entrée sur la performance de la PAC. Dans ce contexte, l'analyse de sensibilité globale est utilisée pour estimer les indices de sensibilité d'un ensemble de facteurs afin de quantifier la propagation de l'incertitude des paramètres souhaités sur modèle de comportement.

## 5.2 Introduction à l'analyse de sensibilité globale

La définition concise de l'analyse de sensibilité (Sensitivity Analysis **SA**) découle des travaux de Saltelli et al. [3]. L'analyse SA est l'étude de la façon dont la variabilité des paramètres d'entrée d'un modèle peut influer sur le paramètre de sortie du modèle. L'objet de la SA est de mesurer l'impact de l'incertitude attachée à chaque paramètre d'entrée sur la solution du modèle, et plus particulièrement d'identifier les paramètres (ou groupes de paramètres) « sensibles » [4]. La SA peut être effectuée avant le développement du modèle, pendant le développement du modèle, et lorsque le modèle est appliqué à un problème spécifique.

Il existe deux classes d'analyse de sensibilité : la première appelée analyse de sensibilité locale **LSA** et la deuxième analyse de sensibilité globale **GSA**. **LSA** se consacre à l'analyse de la faible variation des entrées autour d'une variation de valeur sur la sortie du modèle. **GSA** est l'analyse de la variance de la sortie dans l'intégralité du domaine de variation possible des entrées. LSA et GSA sont basés sur l'estimation d'un ensemble d'indices, calculé par la méthode de Monte Carlo ou une simulation quasi-Monte Carlo pour déterminer l'importance des paramètres en fonction de plusieurs indices permettent d'estimer la sensibilité des variables d'entrée du modèle.

## 5.3 Estimation des indices de sensibilité de la méthode de sensibilité globale

La théorie et la pratique de l'analyse de sensibilité globale sont démontrées dans les travaux de Saltelli et al. [3]. La méthode GSA est basé sur la l'analyse statistique des données, améliorée par des méthodes basées sur l'estimation de la variance.

Considérons un modèle mathématique dont l'entrée est notée par le vecteur  $\mathbf{X}$ , ensembles de variables  $\mathbf{k}$  ou facteurs influant, et la sortie du modèle est un scalaire noté  $\mathbf{Y}$ . La fonction du modèle est notée par  $\mathbf{f}$  :

$$Y = f(X) = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (5.1)$$

Pour estimer l'importance d'un facteur  $i$  sur la variance de la sortie  $Y$ , on estime deux indices, l'indice de sensibilité de premier ordre  $S_i$  et l'indice de sensibilité totale  $S_i^T$ :

$$S_i = \frac{VAR_{X_i}(E_{X_{\sim i}}(Y|X_i))}{VAR(Y)} \quad (5.2)$$

$$S_i^T = 1 - \frac{VAR_{X_{\sim i}}(E_{X_i}(Y|X_{\sim i}))}{VAR(Y)} \quad (5.3)$$

$X_i$  est la matrice de tous les facteurs et  $X_{\sim i}$  la matrice de tous les facteurs sauf le facteur  $i$ .

$VAR_{X_i}(\cdot)$ ,  $E_{X_i}(\cdot)$  la variance et la moyenne respectivement de l'argument  $(\cdot)$  estimées par rapport à la variable  $X_i$ .

$VAR_{X_{\sim i}}(\cdot)$ ,  $E_{X_{\sim i}}(\cdot)$  la variance et la moyenne respectivement de l'argument  $(\cdot)$  sont estimées par rapport à toutes les variables sauf la variable  $X_i$ .

Il existe différentes techniques numériques pour l'estimation des indices  $S_i$ ,  $S_i^T$ . Saltelli et al. [5] ont comparés et déduit le meilleur estimateur qui permet d'obtenir une meilleure précision et avec un temps de calcul réduit. A partir de cette analyse, la stratégie adoptée dans ce travail est la suivante :

1. Sélection des paramètres  $k$
2. Définition du domaine de variation de chaque paramètre
3. Génération des échantillons d'ordre  $N$  dans le domaine de variations de chaque paramètre en utilisant la séquence de Sobol [5]
4. Génération des matrices de conception  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{A}_B^{(i)}$
5. Estimation des indices  $S_i$ ,  $S_t$  de chaque paramètre

$\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  sont les matrices de conception de l'échantillon de facteurs d'entrée de dimension  $N \times k$ ,  $\mathbf{A}_B^{(i)}$  est une matrice où la colonne  $i$  provient de la matrice  $\mathbf{B}$  et toutes les autres colonnes  $k - 1$  proviennent de la matrice  $\mathbf{A}$ ,  $f$  représente l'évaluation du modèle à la matrice de conception. Selon Saltelli et al. [5], la mise en place des matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  repose sur la séquence radiale de Sobol [6].

Les formules d'estimation de la variance et de la moyenne sont définies par les équations suivantes :

$$VAR_{X_i}(E_{X \sim i}(Y|X_i)) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N f(B)_j \cdot \left[ f(A_B^{(i)})_j - f(A)_j \right] \quad (5.4)$$

$$VAR_{X_i}(E_{X \sim i}(Y|X_i)) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N f(B)_j \cdot \left[ f(A_B^{(i)})_j - f(A)_j \right] \quad (5.5)$$

$$E_{X \sim i}[VAR_{X_i}(Y|X \sim i)] = \frac{1}{2 \cdot N} \cdot \sum_{j=1}^N \left[ f(A)_j - f(A_B^{(i)})_j \right]^2 \quad (5.6)$$

$(B)_j$  représente la colonne de la matrice  $B$ .

Représentation des matrices  $A, B, A_B^{(i)}$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & \dots & x_k^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{(N)} & x_2^{(N)} & \dots & x_k^{(N)} \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} x_1^{(N+1)} & x_2^{(N+1)} & \dots & x_k^{(N+1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{(2N)} & x_2^{(2N)} & \dots & x_k^{(2N)} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{A}_B^{(i)} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & \dots & x_i^{(N+1)} & \dots & x_k^{(1)} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_1^{(N)} & \dots & x_i^{(2N)} & \dots & x_k^{(N)} \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

Parmi plusieurs techniques d'échantillonnages qui ont été proposées dans la littérature pour la génération des matrices  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  [7], notre choix s'est porté sur l'utilisation de la génération de nombre aléatoire selon la séquence de Sobol [8], pour sa simplicité de mise en œuvre et la réduction du temps de calcul. La méthode consiste à générer de manière aléatoire  $N$  ensembles de valeurs de suite numérique et de distribution statistique uniforme, pour les  $k$  facteurs, dans le domaine de variation des paramètres d'entrée indépendamment les uns des autres.

L'échantillonnage de Sobol est un échantillonnage stratifié qui consiste à former successivement des partitions uniformes disjoints, puis à échantillonner à l'intérieur de chacune de ces partitions. La séquence de Sobol se caractérise par une discrédance plus faibles que les séquences aléatoires, et de ce fait possède une meilleure répartition uniforme dans l'espace des variables d'entrée [8].

#### 5.4 Application de la méthode GSA sur le modèle de PAC

Nous avons identifié les paramètres suivants pour appliquer la méthode GSA sur le modèle de la PAC:  $p_{H_2}, p_{O_2}, T_{FC}, J_{FC}, S_{MEM}, L_{MEM}, \varepsilon_{GDL}, L_{GDL}$

- $p_{H_2}, p_{O_2}$  pressions partielles
- $T_{FC}$  température de fonctionnement de la PAC
- $J_{FC}$  densité de courant
- $S_{MEM}$  section droite de la membrane
- $L_{MEM}$  épaisseur de la membrane
- $\varepsilon_{GDL}, L_{GDL}$  porosité et épaisseur de la couche de diffusion

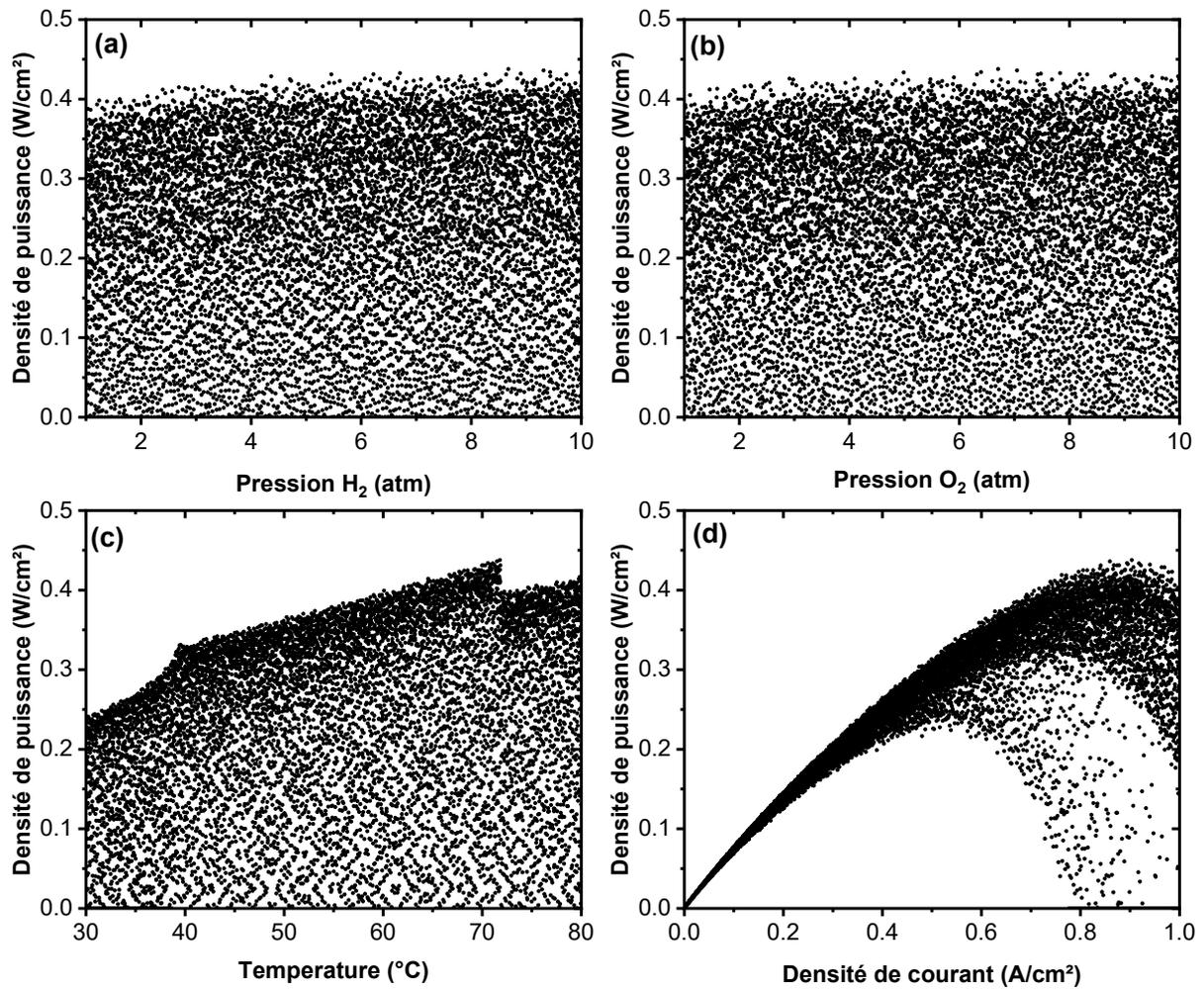
Tout d'abord, nous distinguerons la méthode GSA pour les conditions opératoires  $p_{H_2}, p_{O_2}, T_{FC}, J_{FC}$  en fixant les paramètres  $S_{MEM}, L_{MEM}, \varepsilon_{GDL}, L_{GDL}$ , ensuite la procédure est répétée en fixant les conditions opératoires. Le domaine de variations de chaque paramètre est donné au Tableau 5-1.

**Tableau 5-1 : Domaine de variation des facteurs pour l'analyse GSA : effet des conditions opératoires et effet de la géométrie**

Facteurs	Domaine de variation	
	Conditions opératoire	Géométrie
$p_{H_2}$ (atm)	1 – 10	1
$p_{O_2}$ (atm)	1 – 10	2
$T_{FC}$ (°C)	30 – 80	80
$J_{FC}$ (A·cm <sup>-2</sup> )	0.1 – 1	0.5
$S_{MEM}$ (cm <sup>2</sup> )	25	5 – 25
$L_{MEM}$ (µm)	50	50 – 177
$\varepsilon_{GDL}$	0.5	0.3 – 0.5
$L_{GDL}$ (µm)	250	100 – 300
$S_{cell}$ (cm <sup>2</sup> )	25	25
$N$ (taille échantillon)	10000	10000

##### 5.4.1 Effet des conditions opératoires sur la densité de puissance de la PAC

La méthode GSA est appliquée sur le modèle de la PAC, l'influence des conditions opératoires est visualisée par un diagramme de dispersion, Figure 5-1.



**Figure 5-1 : Densité de puissance de la PAC en fonction de  $p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $T_{FC}$ ,  $J_{FC}$**

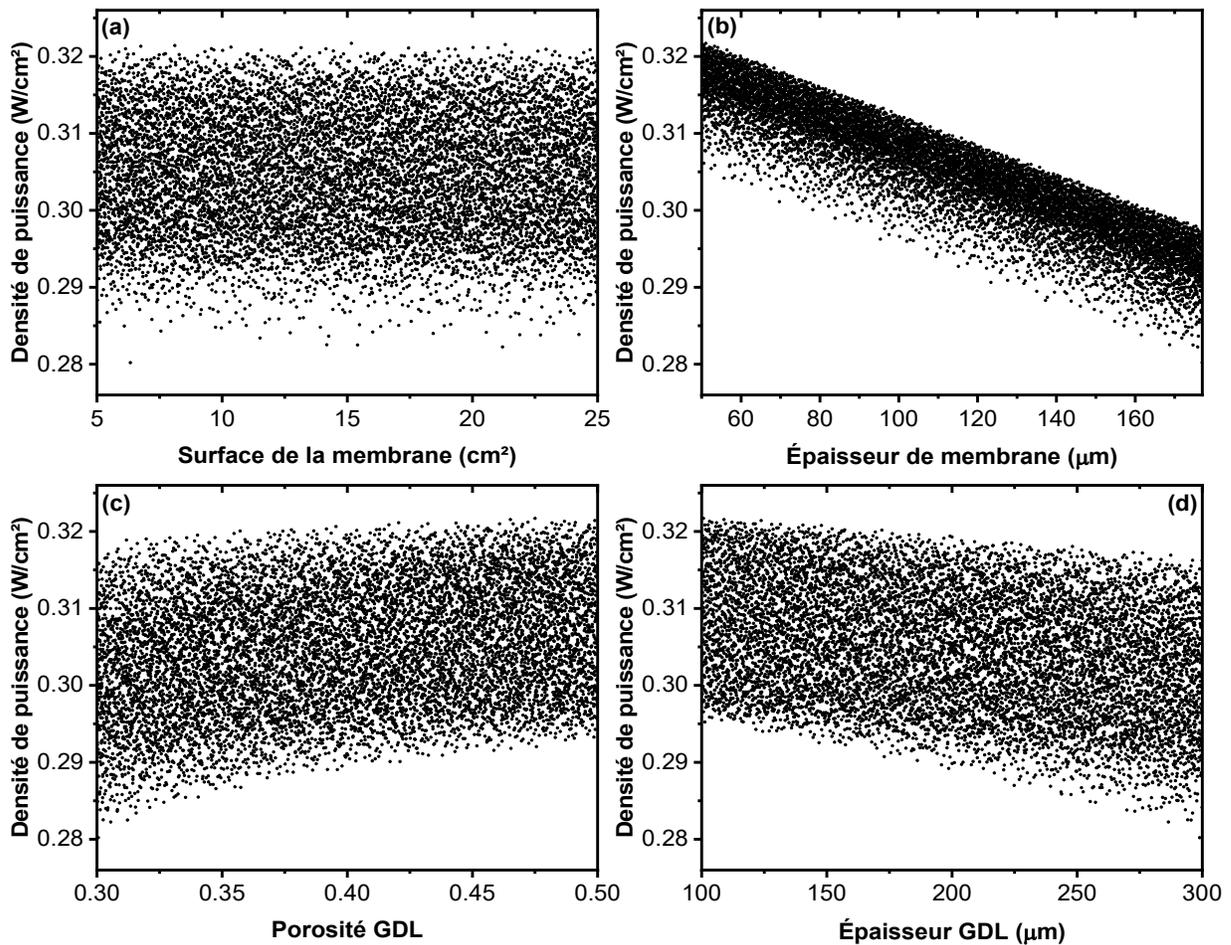
Les Figure 5-1 (a) et (b) montrent les courbes de dispersion de la densité de puissance pour la PAC, par rapport aux pressions  $p_{H_2}$  et  $p_{O_2}$ . On observe un faible profil discernable, on peut conclure alors que la densité de puissance est insensible aux variations des pressions  $p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$  dans le domaine de 1 atm à 10 atm. Par rapport à la température et la densité de courant, Figure 5-1 (c)(d), on observe un profil discernable ce qui suggère que  $T_{FC}$ ,  $J_{FC}$  sont des variables de contrôle.

Dans le domaine de variation de la température entre 30 °C et 80 °C, une augmentation de 13% de la température conduit à une augmentation de 30 % de la densité de puissance. Par rapport à la densité de courant, on observe une

proportionnalité linéaire de la densité de puissance entre  $0.1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et de  $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , aussi on observe une non linéarité qui devient significative à partir de  $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

#### 5.4.2 Effet des paramètres de géométrie sur la densité de puissance de la PAC

La méthode GSA est appliquée sur le modèle de la PAC, l'influence des paramètres géométrique est visualisée par un diagramme de dispersion, Figure 5-2.



**Figure 5-2 : Densité de puissance de la PAC en fonction  $S_{MEM}$ ,  $L_{MEM}$ ,  $\varepsilon_{GDL}$ ,  $L_{GDL}$**

La Figure 5-2 (a) montre pour la section transversale de la membrane  $S_{MEM}$ , une tendance moyenne régulière constante, ce qui indique que la densité de puissance de la PEMFC est insensible à la variation de la section transversale de la membrane.

La Figure 5-2 (b) montre une tendance linéaire en diminution, ce qui indique que la densité de puissance de la PEMFC est sensible à la variation de l'épaisseur de la membrane  $L_{MEM}$ . En utilisant des épaisseurs de membrane plus importante, la résistance ohmique augmente et entraîne une diminution de la densité de puissance. Avec l'augmentation de la densité de courant, la résistance ohmique augmente en raison de la déperdition de l'eau au niveau de l'anode qui se produit du fait que les molécules d'eau associées aux protons sont entraînées de l'anode à la cathode à une vitesse supérieure à celle qu'elles peuvent diffuser à partir de la cathode, ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane.

Les courbes de dispersion, Figure 5-2 (c) et (d), présentent une tendance discernable prononcée non linéaire suggérant que la porosité et l'épaisseur de la GDL sont les variables de contrôle. La densité de puissance augmente avec un taux de 5% à mesure que la porosité de la GDL augmente avec un taux de 60%. On observe une diminution de la densité de puissance d'un taux de 5% avec une augmentation de l'épaisseur de la GDL de 2%.

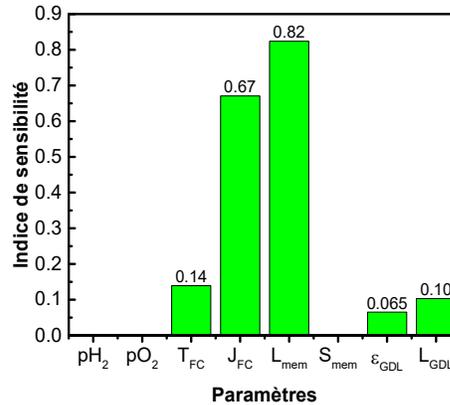
Les observations sur les courbes de dispersions sont corroborées par les valeurs des indices de sensibilité correspondant pour chaque paramètre, voir Tableau 5-2.

**Tableau 5-2 : Indices de sensibilité pour  $p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $T_{FC}$ ,  $J_{FC}$ ,  $S_{MEM}$ ,  $L_{MEM}$ ,  $\varepsilon_{GDL}$ ,  $L_{GDL}$**

Paramètres	Indice ( $S_i$ )	Indice total ( $S_i^T$ )
$p_{H_2}$	0.0020	0
$p_{O_2}$	0.0007	0
$T_{FC}$	0.1391	0.0046
$J_{FC}$	0.6706	0.0122
$S_{MEM}$	0	0
$L_{MEM}$	0.8238	$0.5041 \times 10^{-4}$
$\varepsilon_{GDL}$	0.0651	$0.0413 \times 10^{-4}$
$L_{GDL}$	0.1031	$0.0671 \times 10^{-4}$

La valeur des indices de sensibilité totale  $S_i^T$  pour le facteur  $i$ , sont proches de zéro, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interaction pour le cas de la pression partielle de  $H_2$  et  $O_2$ , c'est le cas aussi pour les paramètres géométriques. Nous avons classé l'ordre d'importance des paramètres qui ont une influence significative :

épaisseur de la membrane, température, densité de courant, porosité de la GDL, épaisseur de la GDL, la pression partielle de  $H_2$  et  $O_2$ , la surface de la membrane, voir Figure 5-3.



**Figure 5-3 : Classification de la sensibilité des paramètres**  
 $p_{H_2}, p_{O_2}, T_{FC}, J_{FC}, S_{MEM}, L_{MEM}, \epsilon_{GDL}, L_{GDL}$

Les indices de sensibilité, illustrent la capacité de la méthode GSA à extraire les informations pertinentes du modèle de la PEMFC. Comme l'ont observé plusieurs auteurs [9-11], la température améliore la cinétique des réactions électrochimique et ainsi la performance de la pile. Une augmentation de la densité de courant améliore aussi la performance de la PAC, aussi la courbe de dispersion Figure 5-1 (d) indique l'existence d'un point de fonctionnement optimal. La performance de la PAC s'améliore avec une augmentation de la porosité et de la diminution de l'épaisseur de la GDL, en raison de l'augmentation du coefficient de diffusion des réactifs comme expliqué par Wu et al. [10] et Khazaei et al. [12]. Les deux paramètres  $J_{FC}$ ,  $T_{FC}$  ont une influence significative sur la puissance délivrée par la PAC et par conséquent asservissent le taux de consommation de  $H_2$ . Pour l'épaisseur de la membrane  $L_{MEM}$  ce paramètre contrôle l'encombrement spatial de la PAC et ainsi contrôle le coût de fabrication.

Dans le domaine de variation des paramètres opératoires nous obtenons une tendance moyenne de performance de la pile à combustible de  $0.4 \text{ W/cm}^2$  :

- $1 \text{ atm} \leq p_{H_2} \leq 2 \text{ atm}$
- $1 \text{ atm} \leq p_{O_2} \leq 2 \text{ atm}$
- $40 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{FC} \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$

- $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2} \leq J_{\text{FC}} \leq 1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

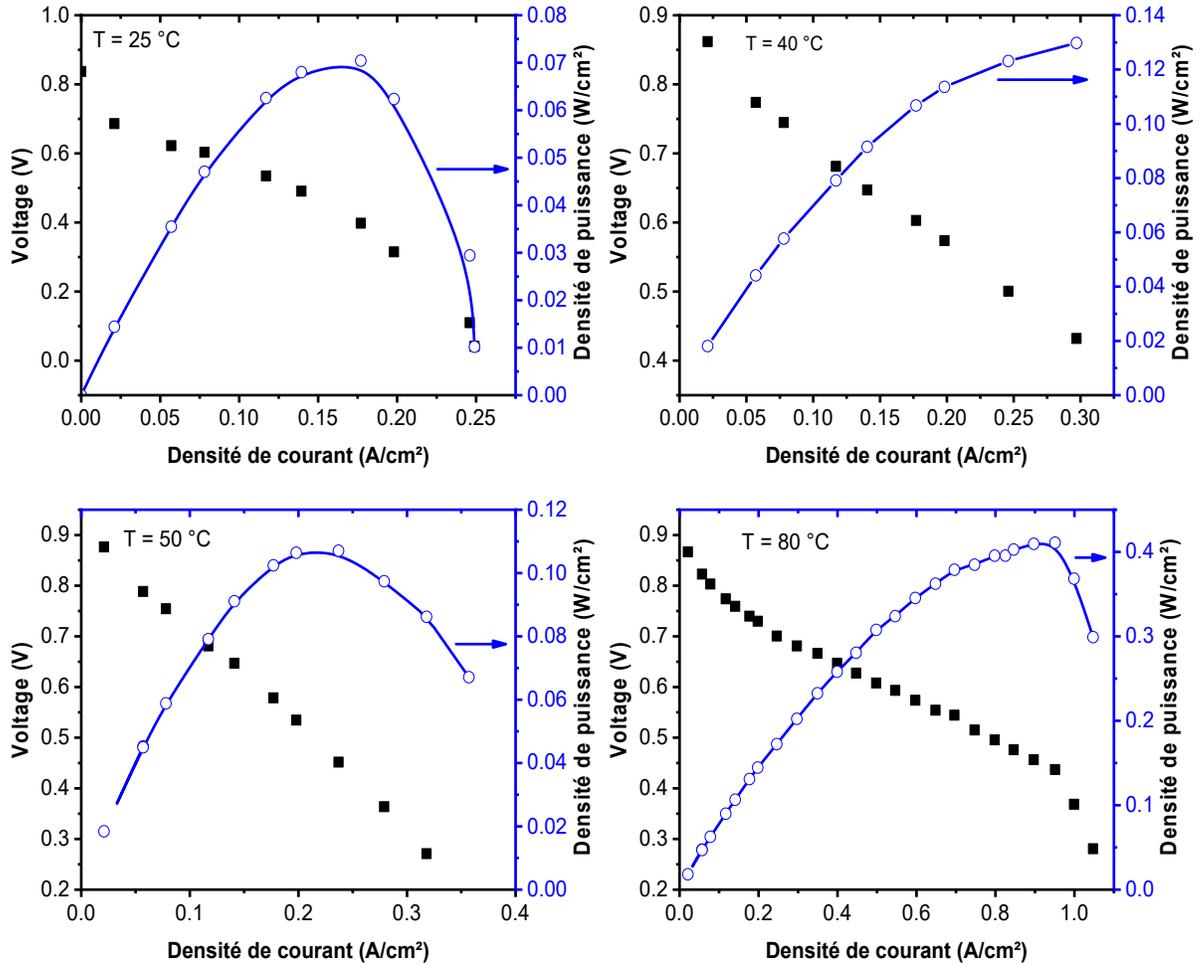
Pour les paramètres géométriques nous obtenons une tendance moyenne de  $0.3 \text{ W/cm}^2$  pour les valeurs optimales :

- $S_{\text{MEM},opt} = 5 \text{ cm}^2$
- $L_{\text{MEM},opt} = 112 \text{ }\mu\text{m}$
- $\varepsilon_{\text{GDL},opt} = 0.5$
- $L_{\text{GDL},opt} = 100 \text{ }\mu\text{m}$

#### 5.4.3 Comparaison avec des données expérimentales

Nous avons effectué une analyse paramétrique expérimentale sur la courbe de polarisation pour une pile de type PEM de  $5 \text{ cm}^2$ , aire de la section droite de la membrane, en fonction de la température à 100% d'humidité relative RH, les données sont visualisées Figure 5-4.

Nous observons un ordre de grandeur de la densité de puissance qui correspond à l'analyse de la GSA, nous obtenons une valeur de  $0.4 \text{ W/cm}^2$  à la température de  $T_{\text{FC}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 5-4 : Courbe de polarisation expérimentale pour une PEMFC.**

### 5.5 Application de la méthode GSA sur le modèle de la PEMWE

Pour l'optimisation du système d'électrolyse nous optons pour l'application de la méthode GSA pour le taux de production de  $H_2$ , pour l'efficacité de l'électrolyseur, et ensuite pour la consommation énergétique.

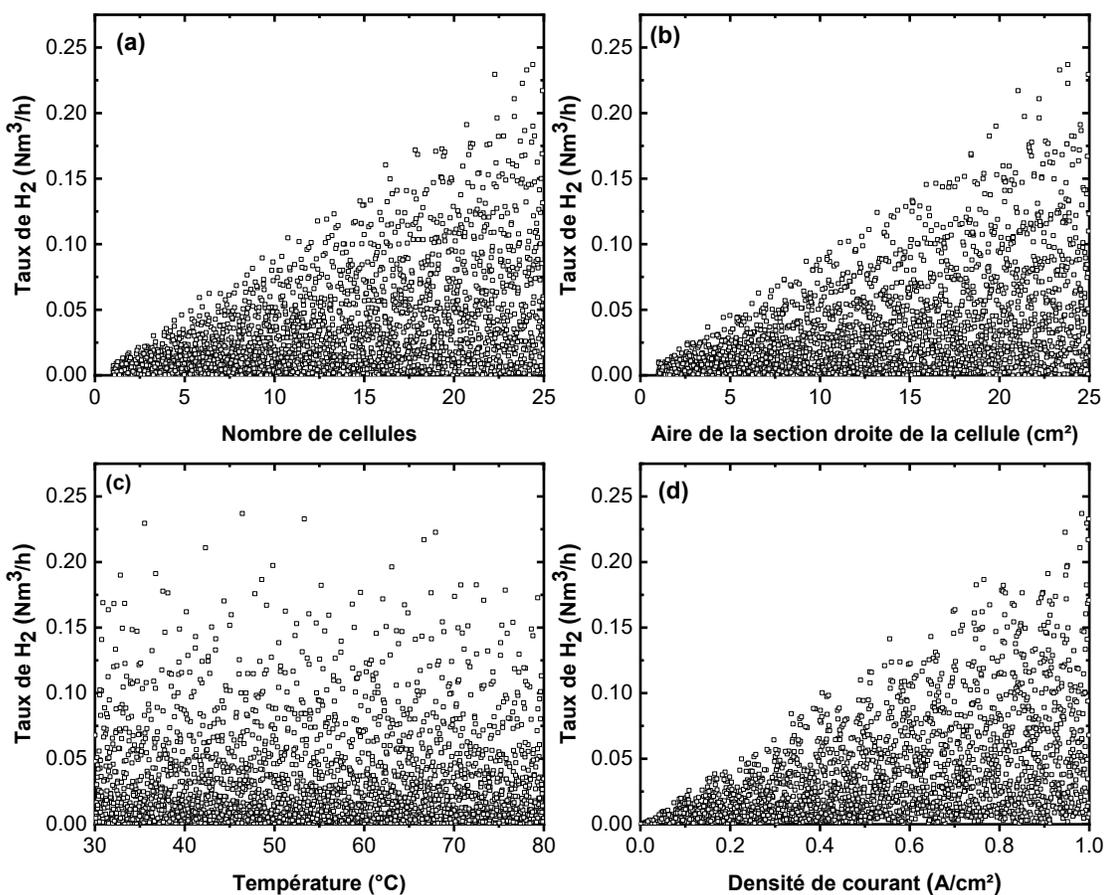
#### 5.5.1 Méthode GSA pour le taux de production de $H_2$

Le développement du modèle de la PEMWE nous a permis d'estimer le taux de production de  $H_2$  et aussi d'extraire les paramètres influant à savoir :  $n_{PEMWE,cell}$ ,  $A_{PEMWE,cell}$ ,  $T_{PEMWE}$ ,  $J_{PEMWE}$ . La séquence de la méthode GSA est appliquée avec nombre d'échantillons de 5000 points, le domaine de variations de chaque paramètre est indiqué au Tableau 5-3 avec les indices de sensibilité.

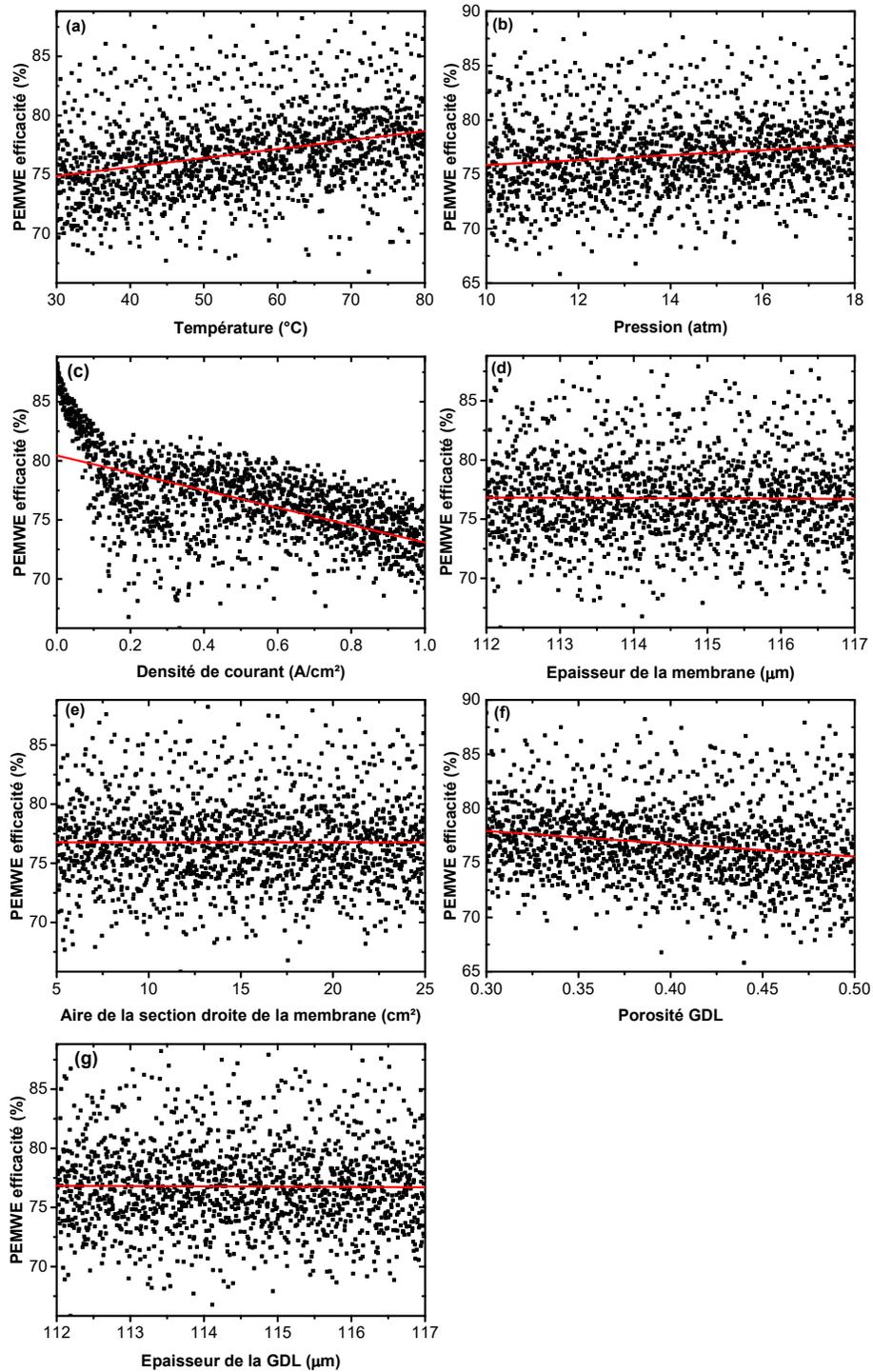
**Tableau 5-3 : Indice de sensibilité pour le taux de  $H_2$** 

Paramètres	Domaine	Indice ( $S_i$ )	Indice total ( $S_i^T$ )
$\eta_{PEMWE, cell}$	1 – 25	0.23623	$5.397 \times 10^{-4}$
$A_{PEMWE}$	1 – 25	0.23608	$6.933 \times 10^{-4}$
$T_{PEMWE}$	30 – 80	$5.50403 \times 10^{-8}$	$5.518 \times 10^{-12}$
$J_{PEMWE}$	0.1 – 1	0.00457	$5.305 \times 10^{-4}$

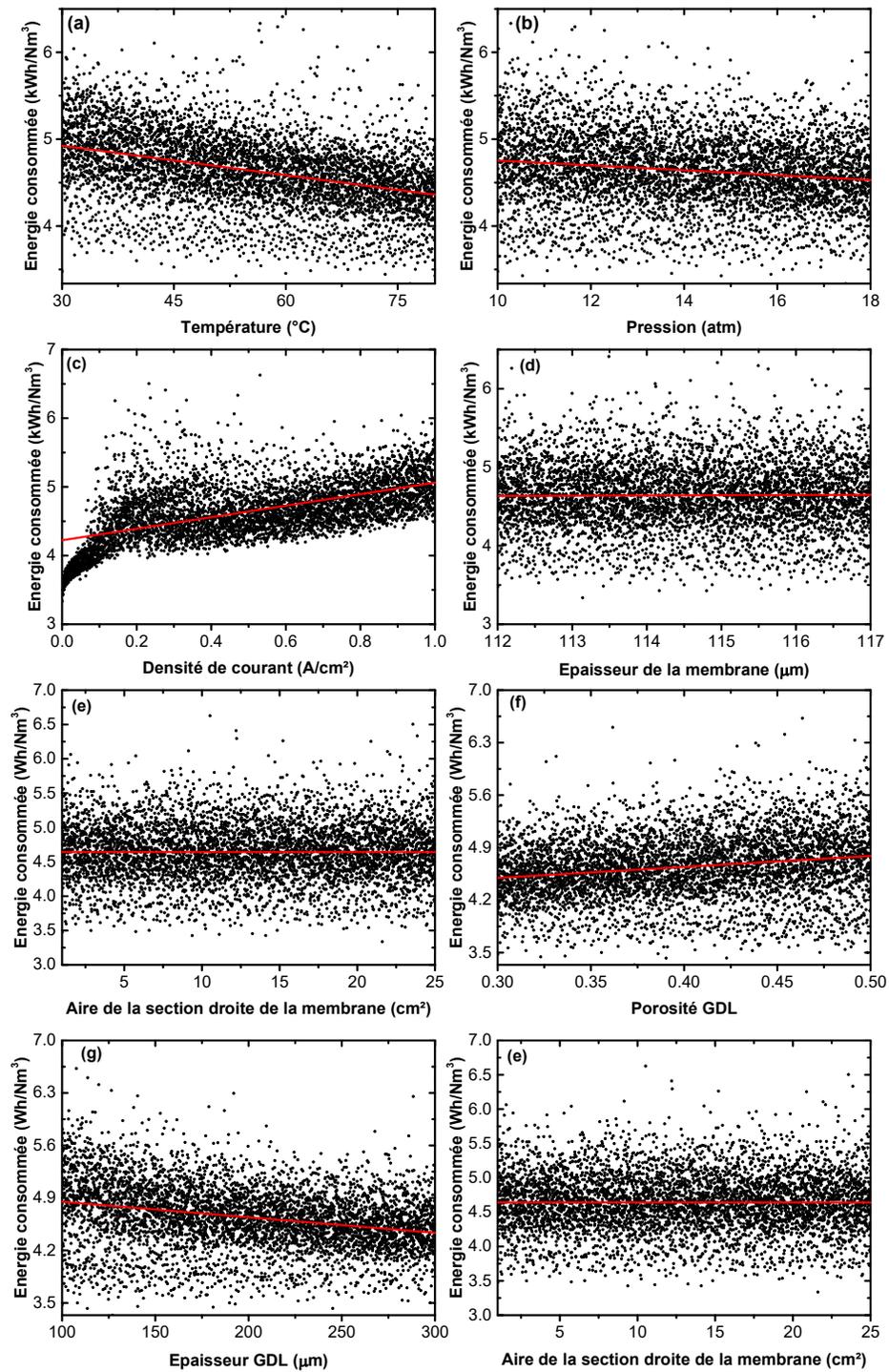
Pour chaque paramètre nous visualisons la distribution du taux de production d'hydrogène, Figure 5-5.



**Figure 5-5 : Taux de production de  $H_2$  en fonction (a) nombre de cellules (b) section droite (c) température (d) densité de courant.**



**Figure 5-6 : Efficacité de la PEMWE en fonction (a) Température (b) Pression (c) Densité de courant (d)  $L_{MEM}$  (e)  $S_{MEM}$  (f) Porosité GDL (g)  $L_{GDL}$ .**



**Figure 5-7 : Energie consommée PEMWE en fonction (a) Température (b) Pression (c) Densité de courant (d)  $L_{MEM}$  (e)  $S_{MEM}$  (f) Porosité GDL (g)  $L_{GDL}$  (h) Section de la cellule PEMWE.**

Le domaine de variation et les indices de sensibilités de chaque paramètre pour la simulation sont donnés au Tableau 5-4.

**Tableau 5-4 : Domaine de variation et indice de sensibilité des paramètres de simulation pour l'efficacité et l'énergie consommée de la PEMWE.**

<b>Efficacité PEMWE</b>			
<b>Paramètre</b>	<b>Domaine</b>	<b>Indice (<math>S_i</math>)</b>	<b>Indice total (<math>S_i^T</math>) <math>\times 10^3</math></b>
$T_{PEMWE}$ (°C)	30 – 80	0.1030	0.03
$p$ (atm)	2 – 10	0.0195	0.14
$J_{PEMWE}$ (A/cm <sup>2</sup> )	0.1 – 1	0.5337	0.99
$L_{MEM}$ (μm)	112 – 117	0.0001	0.00
$S_{MEM}$ (cm <sup>2</sup> )	5 – 25	0.0000	0.00
$\varepsilon_{GDL}$	0.3 – 0.5	0.0331	0.17
$L_{GDL}$ (μm)	100 – 300	0.0690	0.32
<b>Energie consommée PEMWE</b>			
<b>Paramètre</b>	<b>Domaine</b>	<b>Indice (<math>S_i</math>)</b>	<b>Indice total (<math>S_i^T</math>) <math>\times 10^5</math></b>
$T_{PEMWE}$ (°C)	30 – 80	0.1392	0.07
$p$ (atm)	2 – 10	0.0222	0.29
$J_{PEMWE}$ (A/cm <sup>2</sup> )	0.1 – 1	0.4517	1.34
$L_{MEM}$ (μm)	112 – 117	0.0002	0.00
$S_{MEM}$ (cm <sup>2</sup> )	5 – 25	0.0002	0.07
$\varepsilon_{GDL}$	0.3 – 0.5	0.0002	0.29
$L_{GDL}$ (μm)	100 – 300	0.0002	1.34
$A_{PEMWE\_cell}$ (cm <sup>2</sup> )	1 – 25	0.0002	0.00

### 5.5.2 Interprétation des résultats

L'extraction des paramètres optimaux pour la simulation de l'électrolyse repose sur le critère d'optimisation adopté. La méthode GSA reste toujours valide et applicable pour tous les critères possibles. Le scénario d'optimisation que nous avons choisie est celui de maximiser le taux de production  $H_2$  avec le minimum d'énergie consommée en faveur d'une efficacité maximale. Le phénomène est intrinsèquement non linéaire et complexe, nous proposons une analyse sur les indices de sensibilités uniquement, ensuite nous proposons une analyse paramétrique pour visualiser les cas possibles de fonctionnement optimal de l'électrolyseur PEMWE. Les résultats obtenus autour du taux de production de  $H_2$ , reportés au Tableau 5-3 et en Figure 5-5, révèlent que les paramètres dominant par ordre d'importance sont :  $\eta_{PEMWE, cell}$ ,  $A_{PEMWE}$  et  $J_{PEMWE}$ . La température  $T_{PEMWE}$  n'a pas d'effet sur le taux de  $H_2$  ce qui inattendue puisque, d'un point de vue thermodynamique, l'augmentation de la température devrait favorisait la réaction d'électrolyse, mais le phénomène d'électrolyse est un phénomène électrochimique

qui fait intervenir des irréversibilités qui globalement retardent les phénomènes cinétiques, ce qui atténue l'effet de la température. On observe aussi que chaque paramètre produit une évolution linéaire et que la tendance moyenne, selon la probabilité de distribution du taux production est de  $0.05 \text{ Nm}^3/\text{h}$  autour des  $15 \leq n_{\text{PEMWE, cell}} \leq 20$ ,  $15 \leq A_{\text{PEMWE}} \leq 20$ ,  $0.6 \leq J_{\text{PEMWE}} \leq 1$ , la température est maintenue à température ambiante.

Le critère d'optimisation repose sur l'énergie consommée et de l'efficacité et de manière intuitive sur le coût de production, une énergie consommée élevée induit un coût élevé.

Pour l'efficacité de la PEMWE, par rapport aux valeurs de sensibilité Tableau 5-4 et de la distribution, Figure 5-6, en peut conclure que les paramètres dominant par ordre décroissant sont :  $J_{\text{PEMWE}}$ ,  $T_{\text{PEMWE}}$ ,  $L_{\text{MEM}}$ , les paramètres  $p$ ,  $\varepsilon_{\text{GDL}}$ ,  $L_{\text{MEM}}$ ,  $S_{\text{MEM}}$  ne sont pas des paramètres d'une influence significative. On observe que la tendance moyenne de variation de l'efficacité par rapport à chaque paramètre : 85 % pour les faibles valeurs de densité de courant, une solution économiquement défavorable, la moyenne reste autour de 75 % pour  $0.4 \text{ A/cm}^2 \leq J_{\text{PEMWE}} \leq 0.6 \text{ A/cm}^2$ , 75 % pour une tendance moyenne de température, 75 % comme tendance moyenne pour l'épaisseur de la membrane. Pour les paramètres  $p$ ,  $\varepsilon_{\text{GDL}}$ ,  $L_{\text{MEM}}$ ,  $S_{\text{MEM}}$  la tendance moyenne de l'efficacité est autour de 75 %.

Pour la consommation énergétique, par rapport aux valeurs de sensibilité Tableau 5-4 et de la distribution Figure 5-7, en peut conclure que les paramètres dominant par ordre décroissant sont :  $J_{\text{PEMWE}}$ ,  $T_{\text{PEMWE}}$ ,  $p$ , les paramètres  $L_{\text{MEM}}$ ,  $S_{\text{MEM}}$ ,  $\varepsilon_{\text{GDL}}$ ,  $L_{\text{GDL}}$ ,  $S_{\text{PEMWE}}$  ne possède pas une influence significative. On observe que la tendance moyenne de variation de l'énergie consommée par rapport à chaque paramètre :  $4.2 \text{ kWh/Nm}^3$  pour une variation moyenne de  $0.4 \text{ A/cm}^2 \leq J_{\text{PEMWE}} \leq 0.6 \text{ A/cm}^2$ ,  $5 \text{ Wh/Nm}^3$  pour une variation moyenne de la température, un avantage pour les températures élevées afin de réduire la consommation, la même observation pour le cas de la pression avec une tendance de variation moyenne de  $5 \text{ kWh/Nm}^3$  et aussi un avantage vers les pressions élevées pour réduire la consommation. Pour le cas des paramètres  $L_{\text{MEM}}$ ,  $S_{\text{MEM}}$ ,  $\varepsilon_{\text{GDL}}$ ,  $L_{\text{GDL}}$ ,  $S_{\text{PEMWE}}$  on observe aussi une tendance moyenne de  $4.5 \text{ Wh/Nm}^3$ , une réduction des valeurs de  $L_{\text{MEM}}$ ,  $L_{\text{GDL}}$ ,  $S_{\text{PEMWE}}$ , permet de réduire le coût de fabrication.

## 5.6 Optimisation du fonctionnement de l'électrolyseur PEMWE

Dans le contexte de la production de H<sub>2</sub>, l'objectif est d'atteindre un dispositif rentable, pour cela nous avons adopté un scénario qui repose sur l'estimation du nombre de cellules connectés en série, de l'électrolyseur PEMWE, qui maximise le taux de production et qui minimise en même temps l'énergie consommée. L'approche de modélisation s'articule autour des points suivants :

1. Définition de la fonction objectif.
2. Définition des paramètres d'optimisation.
3. Définition des contraintes.
4. Application d'un algorithme pour l'optimisation de la fonction objectif.

### Définition de la fonction objectif

Une recherche bibliographique nous a permis de définir la fonction objectif de la manière suivante [13] :

$$\text{fonc. obj} = w \cdot (\text{Energie consommée}) - (1 - w) \cdot (\text{Taux de H}_2 \text{ produit}) \quad (5.10)$$

Avec  $w$  paramètre de pondération pour ajuster le degré de sensibilité de la fonction objectif, selon le choix de l'importance accordée soit à l'énergie consommée ou au taux de production de H<sub>2</sub>, pour une visualisation générale nous avons imposé une pondération symétrique, nous accordons ainsi le même degré d'importance pour l'énergie consommée et le taux de production de H<sub>2</sub>, ainsi  $w = 0.5$ .

### Définition des paramètres d'optimisation

A partir de la fonction objectif défini dans l'équation (5.10), on peut extraire deux paramètres d'optimisation  $n_{PEMWE,cells}$ ,  $I_{PEMWE}$ .

### Définition des contraintes

Les contraintes sont définies comme les intervalles de variations imposées ou permises pour les paramètres d'optimisation. Pour le nombre de cellules en séries, pour des considérations économiques, le nombres de cellules maximale est de 30, la température de fonction de 20 °C, le courant d'électrolyse maximal est de 10 Ampères.

### Algorithme pour l'optimisation de la fonction objectif

Le problème d'optimisation est de type multi-paramètres avec contraintes, et la méthode préconisée, parmi d'autres, largement répandue dans le domaine de l'optimisation est la méthode des algorithmes génétiques (AG) [14].

La méthode des AG repose sur l'analogie avec les mécanismes de la sélection naturelle, elle est bioinspirée du fait que l'algorithme génétique imite le processus d'évolution des espèces ; naissance, reproduction, disparition. La méthode des AG ou l'algorithme génétique consiste à générer un ensemble de solution ou d'individus et de faire une évaluation et une classification de ces individus. À partir de cette classification un sous ensemble d'individus (parents) est créé de manière à favoriser les meilleures solutions, cette phase est dite de *sélection*. Ensuite, de cet ensemble un groupe d'individus (enfants) est généré par des mécanismes de reproduction et des modifications aléatoires de la précédente population (parents), cette phase est dite de *recombinaison*. Ensuite, une comparaison du degré de performance de la population est effectuée par rapport au reste de la population pour guider la construction de la nouvelle génération, cette phase est dite de *validation*. Le processus est répété de cette nouvelle génération jusqu'à ce que soit atteint le critère d'arrêt. La force des AG provient de leurs capacités à atteindre efficacement des optimums dans un large domaine de variation. Les AG empruntent la terminologie des biologistes et des généticiens pour résoudre un problème d'optimisation à savoir qu'une population sera un ensemble d'individus et qu'un individu sera une solution au problème, un gène sera une partie d'une solution, et qu'une génération est une itération de l'algorithme.

Selon Michalewicz [15], de manière globale, l'application d'un algorithme génétique repose sur cinq bases :

1. Représentation ou codification de la solution du problème en structure de données génétiques
2. Une procédure pour générer la population initiale
3. Une fonction d'évaluation des individus
4. Génération de nouveaux individus dans la population
5. Répétition du processus

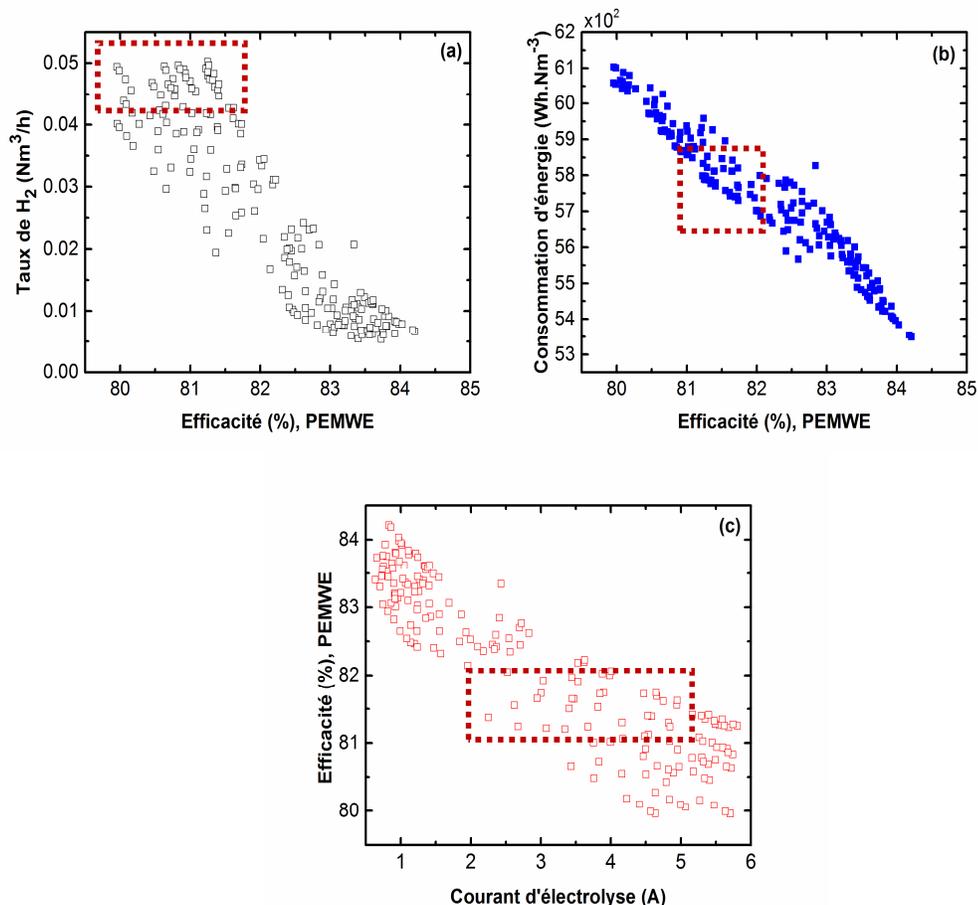
L'algorithme génétique a été développé sous l'environnement de simulation Matlab, consiste à minimiser la fonction objectif par la variation de deux paramètres  $n_{PEMWE,cells}$ ,  $I_{PEMWE}$ .

Nous obtenons les valeurs de  $n_{PEMWE,cells}$  ensuite les valeurs de  $I_{PEMWE}$  et de  $E_{PEMWE}$ , regroupées au Tableau 5-5.

**Tableau 5-5 : Paramètres optimum pour la PEMWE**

$n_{PEMWE,cells}$	Courant PEMWE (A)	Tension PEMWE (V)
0.87	19	30.92
0.93	20	32.47
1.17	20	32.45
1.43	20	32.52
2.32	20	32.74
3.53	21	34.89
4.60	21	34.47
5.22	21	34.69
5.46	21	34.57
5.40	21	34.57
5.04	21	34.60
4.28	21	34.62
3.16	21	34.56
2.04	20	32.76
1.29	20	32.71
1.08	20	32.40

Nous avons visualisé le taux de production de  $H_2$  en fonction de l'efficacité de la PEMWE, Figure 5-8 (a). On observe une influence négative de l'efficacité de la PEMWE sur le taux de production de  $H_2$ , notamment pour une efficacité autour de 80 % le taux de  $H_2$  est plus élevé que pour une efficacité de à 84 %. Ce résultat s'explique du fait que la fonction objectif utilisé pour l'optimisation inclut la variation de l'énergie consommée par rapport au taux de production de  $H_2$ , définit de cette manière le système est d'autant efficace que s'il consomme moins d'énergie électrique, ce qui implique moins d'énergie fournie à l'électrolyseur donc moins de  $H_2$  produit, Figure 5-8 (b). Additionnement, avec l'augmentation du courant d'électrolyse les phénomènes de polarisation deviennent important ce qui induit une réduction de l'efficacité et du taux de  $H_2$ , Figure 5-8 (c).



**Figure 5-8 : Taux de production de  $H_2$  en fonction (a) efficacité, (b) énergie consommée, (c) courant d'électrolyseur.**

## 5.7 Scénario de couplage et d'optimisation du système PAC – PEMWE –

### Stockage

Pour un dimensionnement optimal du système Electrolyse – PAC – Stockage nous avons deux scénarios possibles :

1. A partir d'un taux de production de  $H_2$  imposé par un cahier de charge pour des conditions opératoires requises, la procédure de dimensionnement inclut l'estimation du nombre de cellules de l'électrolyseur et le volume de stockage.
2. A partir de la puissance requise de la PAC, le dimensionnement s'effectue par l'estimation de la surface et du taux de  $H_2$  requis à la sortie de l'électrolyseur par le calcul du nombre de cellules de l'électrolyseur.

La complexité de la tâche réside dans le choix du premier élément à dimensionner, la conception des autres éléments est déduite par optimisation et couplage des courbes caractéristiques de fonctionnement. Une difficulté supplémentaire s'ajoute au choix des paramètres à optimiser, géométrie, conditions opératoires, technologie du procédé. Le dimensionnement est alors un problème multidimensionnel et multi échelle. Ce que nous proposons c'est d'arriver à une combinaison simple qui permet de clarifier la démarche de dimensionnement et rendre la procédure interchangeable, applicable pour n'importe quelle combinaison d'un système de production d'hydrogène, et aussi d'obtenir un taux de production optimal. Nous avons exploité l'analyse GSA pour arriver à faire fonctionner le système de manière optimale.

### 5.7.1 Premier scénario : couplage électrolyse – stockage

Nous avons conclu par l'analyse GSA de la PEMWE que les paramètres optimisés sont selon une efficacité de l'électrolyseur choisit de 81.5% , entre 81% et 82%, pour obtenir un taux de production acceptable et une consommation d'énergie réduite, voir Figure 5-8 (a)(b) :

- $1 \text{ atm} \leq p \leq 2 \text{ atm}$
- $70 \text{ °C} \leq T_{FC} \leq 80 \text{ °C}$
- $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \leq J_{FC} \leq 0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
- $S_{MEM,opt} = 5 \text{ cm}^2$
- $L_{MEM,opt} = 112 \text{ }\mu\text{m}$
- $\varepsilon_{GDL,opt} = 0.3$
- $L_{GDL,opt} = 112 \text{ }\mu\text{m}$

En tenant compte de ces paramètres, nous pouvons calculer le taux de production de  $\text{H}_2$  optimisé et ensuite dimensionner le système de stockage. A partir de la Figure 5-8 (a), le taux de production de  $\text{H}_2$  optimisé se situe autour de  $0.045 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour un courant d'électrolyse entre 3 Ampère et 5 Ampère.

L'approche de modélisation développée au chapitre de stockage nous a permis d'estimer le taux de  $\text{H}_2$  stocké en mole par l'équation suivante :

$$N_{\text{H}_2} = X \cdot \frac{[MH]m_{MH}}{2M_{MH}} \quad (5.11)$$

Pour le dimensionnement, nous avons besoin de la durée d'utilisation, puisque cette donnée n'est pas disponible et qu'il existe une large gamme de dimension de

réservoir d'hydrure [16], nous avons choisi d'utiliser la dimension minimale du réservoir de stockage de 10 litres. Par conséquent, pour un taux de production de H<sub>2</sub> de 0.045 Nm<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup> le temps de stockage correspondant à environ 14 minutes.

Au chapitre de stockage nous avons établi l'évolution du stockage de H<sub>2</sub> en fonction de la pression, nous optons pour une pression réduite de 25 bar pour réduire le coût de compression de stockage. Par conséquent, la procédure de dimensionnement s'articule autour de la procédure suivante :

- Estimation du point de fonctionnement optimal de l'électrolyseur, soit par l'estimation de la puissance maximale soit par l'estimation du taux de production maximal.

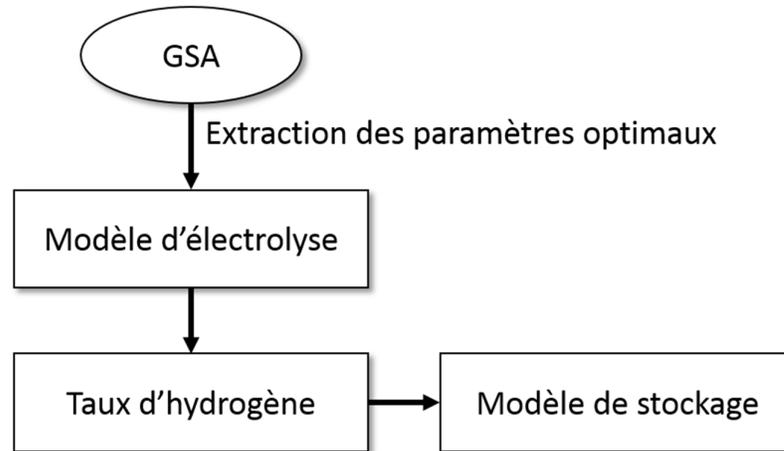
Pour une approche simplifiée pour le stockage de H<sub>2</sub>, on suppose deux scénarios:

1. La pression de stockage est donnée, dans ce cas la simulation se porte sur l'évaluation de la pression en fonction du temps et sur le volume de stockage.
2. Le volume de stockage est donné, dans ce cas la simulation se porte sur l'évaluation de la cinétique de stockage en fonction du temps et sur la pression de stockage.

L'estimation du volume de la bouteille de stockage d'hydrure est déduite par l'utilisation de l'équation de gaz parfait selon la norme DIN 1343 :

$$v_{stockage}(Nm^3) = 11.35 \cdot m_{H_2}(Kg) \quad (5.12)$$

Nous présentons Figure 5-9, le schéma de couplage de l'électrolyseur et du stockage.



**Figure 5-9 : Scénario de couplage électrolyse - Stockage**

### 5.7.2 Deuxième scénario : couplage électrolyse – PAC

Pour ce scénario, à partir du point de fonctionnement optimal de la PAC nous estimerons le point de fonctionnement de l'électrolyseur. Les paramètres optimaux de la PAC sont définis comme suite :

- $1 \text{ atm} \leq p_{\text{H}_2} \leq 2 \text{ atm}$
- $1 \text{ atm} \leq p_{\text{O}_2} \leq 2 \text{ atm}$
- $40 \text{ °C} \leq T_{\text{FC}} \leq 70 \text{ °C}$
- $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \leq J_{\text{FC}} \leq 1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
- $S_{\text{cell}} = S_{\text{MEM,opt}} = 5 \text{ cm}^2$
- $L_{\text{MEM,opt}} = 112 \text{ } \mu\text{m}$
- $\varepsilon_{\text{GDL,opt}} = 0.5$
- $L_{\text{GDL,opt}} = 100 \text{ } \mu\text{m}$

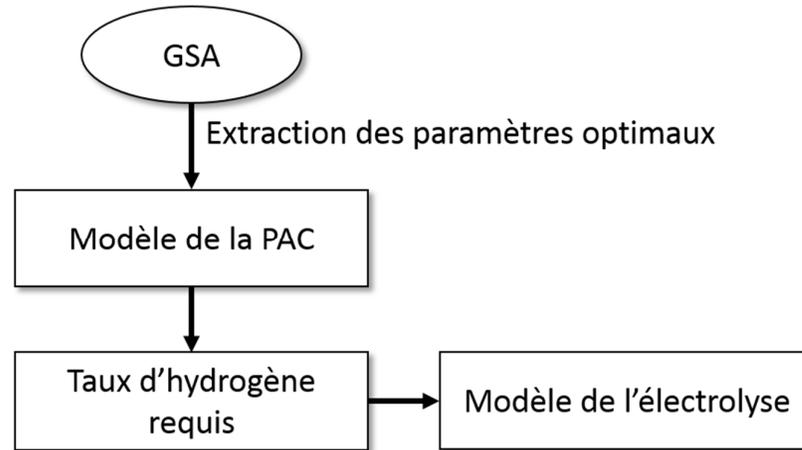
La puissance développée par la PAC aux conditions optimisées est de  $0.4 \text{ W/cm}^2$ . A partir de la densité de courant et de l'aire de la section droite la cellule PAC, nous pouvons estimer le courant de fonctionnement  $I = J \cdot S_{\text{cell}}$ , par hypothèse nous imposons la stœchiométrie  $\lambda_{\text{H}_2} = 2$ .

D'après le bilan à l'entrée de la PAC, la quantité de  $\text{H}_2$  requise est de :

$$\dot{m}_{\text{H}_2|\text{in}} = \lambda_{\text{H}_2} \cdot \frac{\text{MW}_{\text{H}_2}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot n_{\text{cell}} = \lambda_{\text{H}_2} \cdot \frac{\text{MW}_{\text{H}_2}}{2 \cdot F} \cdot J \cdot n_{\text{cell}} \cdot S_{\text{cell}} \quad (5.13)$$

Pour que le système de stockage de  $\text{H}_2$  puisse alimenter la PAC, il est nécessaire d'avoir une pression de sortie du réservoir de stockage supérieur à la pression d'entrée de la PAC, cette dernière est assujettie aux modes de fonctionnement de

la PAC (mode stationnaire ou dynamique) [17]. Nous présentons en Figure 5-10 le schéma de couplage de PAC – électrolyse.



**Figure 5-10 : Scénario de couplage PAC – électrolyse**

Le dimensionnement du système est très complexe dépendant largement de l'application de la PAC et de l'efficacité désirée. La conception de la PAC et le maximum de puissance correspondant au cahier des charges d'un projet donné est l'objectif à atteindre et qui repose sur deux degrés de liberté [18]:

- Le nombre  $n_{cell}$  de cellules mises en série qui fixe la tension du stack.
- La surface  $S_{cell}$  d'une cellule qui fixe le courant du stack.

Les deux degrés de liberté ne sont pas indéfiniment variables, il existe des limites technologiques, selon Fontes & al. [54] elles se résument comme suite :

- $n_{cell} \leq 100$ , pour le cas de plaques bipolaires en graphite. Le nombre est a priori beaucoup plus important dans le cas de plaques bipolaires métalliques.

En égalisant l'équation (5.13) avec l'équation qui permet d'estimer le taux de production de  $H_2$  par l'électrolyseur (5.14) nous obtenons le nombre de cellule de la PAC en fonction de la température avec une tendance moyenne de 13 cellules en série.

$$f_{H_2}(\text{Nm}^3/\text{h}) = 80.676 \cdot n_{PEMWE,cells} \cdot A_{PEMWE,cells} \cdot \eta_{PEMWE} \cdot J_{PEMWE} / (2F) \quad (5.14)$$

L'équation (5.14) permet le calcul du taux de production de  $H_2$  en fonction des paramètres de dimensionnement :  $n_{PEMWE,cells}$ ,  $A_{PEMWE,cells}$ ,  $\eta_{PEMWE}$ ,  $J_{PEMWE}$ , et ainsi d'effectuer des analyses de scénario de couplage et d'appliquer des routines d'optimisation selon des indications de l'utilisateur pour un objectif précis.

## REFERENCE CHAPITRE 5

1. Haraldsson, K. and K. Wipke, *Evaluating PEM fuel cell system models*. Journal of Power Sources, 2004. **126**(1): p. 88-97.
2. Correa, J.M., F.A. Farret, V.A. Popov, and M.G. Simoes, *Sensitivity analysis of the modeling parameters used in Simulation of proton exchange membrane fuel cells*. IEEE Transactions on Energy Conversion, 2005. **20**(1): p. 211-218.
3. Saltelli, A., M. Ratto, T. Andres, F. Campolongo, J. Cariboni, D. Gatelli, M. Saisana, and S. Tarantola, *Global sensitivity analysis: the primer*. 2008: John Wiley & Sons.
4. Janon, A., *Analyse de sensibilité et réduction de dimension. Application à l'océanographie*. 2012, Université de Grenoble.
5. Saltelli, A. and P. Annoni, *How to avoid a perfunctory sensitivity analysis*. Environmental Modelling & Software, 2010. **25**(12): p. 1508-1517.
6. Sobol, I.M. and B.V. Shukman, *Random and quasirandom sequences: Numerical estimates of uniformity of distribution*. Mathematical and Computer Modelling, 1993. **18**(8): p. 39-45.
7. Tarantola, S., W. Becker, and D. Zeitz, *A comparison of two sampling methods for global sensitivity analysis*. Computer Physics Communications, 2012. **183**(5): p. 1061-1072.
8. Sobol, I.M., *On the distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals*. USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics, 1967. **7**(4): p. 86-112.
9. Wu, J., X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida, *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 104-119.
10. Wu, H.-W., *A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells*. Applied Energy, 2016. **165**: p. 81-106.
11. Cheng, S.-J., J.-M. Miao, and S.-J. Wu, *Investigating the effects of operational factors on PEMFC performance based on CFD simulations using a three-level full-factorial design*. Renewable Energy, 2012. **39**(1): p. 250-260.
12. Khazaei, I., M. Ghazikhani, and M.N. Esfahani, *Effect of gas diffusion layer and membrane properties in an annular proton exchange membrane fuel cell*. Applied Surface Science, 2012. **258**(6): p. 2141-2148.
13. Maroufmashat, A., F. Sayedin, and S.S. Khavas, *An imperialist competitive algorithm approach for multi-objective optimization of direct coupling photovoltaic-electrolyzer systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(33): p. 18743-18757.
14. Luke, S., *1 Essentials of Metaheuristics*.
15. Golberg, D.E.J.A.w., *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. 1989. **1989**(102): p. 36.

16. Agbli, K.S., *Modélisation multiphysique des flux énergétiques d'un couplage photovoltaïque-électrolyseur PEM-pile à combustible PEM en vue d'une application stationnaire*. 2012, Université de Franche-Comté.
17. Lototsky, M.V., I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, and V. Yartys, *The use of metal hydrides in fuel cell applications*. Progress in Natural Science: Materials International, 2017. **27**(1): p. 3-20.
18. Fontès, G., *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. 2005, Institut National Polytechnique de Toulouse.

## CHAPITRE 5 METHODE D'OPTIMISATION

Aux chapitres précédents, nous avons établi les modèles de simulation qui constituent le point de départ pour l'application de méthodes d'optimisation.

### 5.1 Introduction

La modélisation mathématique joue un rôle essentiel dans le développement des piles à combustible, en effet dans le contexte économique, énergétique et dans le contexte de durabilité, le fonctionnement optimal de la PAC est un objectif à atteindre. La modélisation est un outil pour mener des expériences numériques sur des situations et des phénomènes nécessitant une configuration expérimentale complexe avec des coûts élevés, comme l'étude des différents matériaux utilisés dans la couche catalytique et dans la couche électrolytique, la géométrie des écoulements dans les canaux de gaz dans la couche de diffusion, le comportement statique et dynamique.

La modélisation de la PAC a été développée au cours des trois dernières décennies de manière intensive, comme l'ont rapporté Haraldsson et Wipke [1]. Pour le cas de la PAC de type PEM, nous avons recensé plusieurs modèles de différentes approches de modélisation et de complexité variable. Chaque modèle se caractérise par des paramètres intrinsèques inhérents à la stratégie de modélisation et aux facteurs, qui déterminent le fonctionnement du système, comme la pression, la température, l'humidité ambiante, les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés et la géométrie des cellules. Ces paramètres sont généralement estimés à partir de données expérimentales, y compris l'optimisation des paramètres, par la méthode du moindre carré, ou estimés à partir d'une approche théorique. Ces facteurs produisent une variabilité et une incertitude sur le modèle et comme le rapportent Correa et al. [2], les incertitudes résultent de la mesure expérimentale et/ou de paramètres mal définis. Ces incertitudes ont des effets négatifs sur la précision du modèle. Par conséquent, plus le modèle est précis et moins de variabilité sur les performances de la PAC seront observées.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de notre travail, est le développement d'un modèle mathématique, logique et constructif qui décrit individuellement le fonctionnement :

1. De l'électrolyse de l'eau pour la production de  $H_2$  par l'utilisation d'une membrane polymère solide.
2. D'une pile à combustible à base d'une membrane polymère solide.
3. D'un système de stockage de  $H_2$  à base d'hydrure métallique.

A partir d'une investigation théorique, nous avons recensé et explorer les différentes équations mathématiques multi-physiques faisant appel à des notions d'électrochimie, de chimie, de physique et d'électricité pour chaque élément constituant l'ensemble du système Electrolyse – Pile à combustible – Stockage. Cette démarche nous a permis d'élaborer des blocs de simulation flexibles qui permettent d'envisager plusieurs possibilités d'interconnexions et d'appliquer des procédures d'optimisation.

Le chapitre dédié à la modélisation du fonctionnement de la pile à combustible repose sur une description et une analyse combinée électrochimique et thermodynamique des réactions chimiques qui s'y déroulent. Une analyse détaillée des modèles qui décrivent les surtensions nous a permis d'aboutir à un modèle de simulation de la tension délivrée par la pile à combustible en fonction des paramètres opératoires comme la température, la pression et la densité de courant, et en fonction des caractéristiques intrinsèque de la pile comme l'aire de la section droite, l'épaisseur de la membrane, la porosité et l'épaisseur de la couche de diffusion. Avec ce modèle il est possible d'effectuer une optimisation sur les paramètres opératoires et sur la géométrie de la PAC. Nous avons expliqué la méthode à suivre pour estimer la tension théorique et les résistances électriques associées aux phénomènes de transfert de charge et de diffusion des espèces. Nous avons amélioré la description de la pile en intégrant la dynamique liée à la circulation des gaz, hydrogène et oxygène. Le modèle développé est utilisé pour estimer la tension réelle générée par la pile et la simulation des courbes de

polarisation. L'allure obtenue des courbes théoriques corrobore les données expérimentales publiées dans la littérature spécialisée. En parallèle, nous avons effectué des mesures expérimentales sur un banc d'essai de PAC pour la validation du modèle. L'analyse statistique de l'erreur révèle que le modèle développé s'ajuste bien aux données expérimentales, ce qui indique que le modèle décrit avec précision la performance de la PAC, et que le modèle permet de faire des extrapolations crédibles au-delà de la plage des conditions opératoires étudiées.

Au chapitre consacré à l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide, nous avons présenté une analyse originale qui combine l'aspect thermodynamique et électrochimique pour estimer l'énergie électrique nécessaire pour l'électrolyse de l'eau, l'efficacité de l'électrolyseur et l'énergie consommée requise pour la production du  $H_2$ , dans différentes conditions opératoires. Les équations mathématiques sont basées sur l'évaluation de l'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs de l'électrolyse de l'eau à diverses pressions et températures. L'analyse électrochimique s'articule autour de l'application de l'équation de Butler-Volmer et la caractérisation du transport de l'eau à travers la membrane. On a abouti aux équations de surtension cathodique et anodique dont la précision a été testée par comparaison avec les données publiées. Nous avons obtenu un écart d'erreur entre le modèle théorique et les données expérimentales de 1 %, nous avons conclu que le modèle est fiable puisqu'il englobe les phénomènes de surtensions et traduit efficacement le phénomène d'électrolyse de l'eau. En parallèle, nous avons observé que l'efficacité de l'électrolyse s'améliore avec l'augmentation de la température et diminue légèrement avec l'augmentation de la pression, une augmentation de 230 % de la pression engendre une augmentation de 1 % d'efficacité, nous avons conclu que l'augmentation de la pression n'est pas envisageable économiquement, puisque l'énergie dépensée pour la compression du système d'électrolyse est considérable par rapport au gain obtenu sur l'efficacité de l'électrolyseur.

Au chapitre du stockage de  $H_2$ , nous avons proposé la résolution numérique de la dynamique du stockage qui prend en compte plusieurs paramètres comme la pression, la température, et la cinétique d'adsorption/désorption et dont le modèle est formulé de manière à pouvoir accéder à l'influence de chaque paramètre de manière individuelle et de pouvoir procéder à une analyse phénoménologique multi-physique: transfert de matière et de chaleur ; un bilan énergétique simple établi à la

base de considération thermodynamique est utilisé pour quantifier l'échange thermique en régime stationnaire. Le modèle est général dans la description des phénomènes de sorption et totalement exhaustif pour son application à d'autres types d'alliages. Le point fort du modèle découle de l'ordre de grandeur de l'écart entre le résultat théorique et les données expérimentales, nous avons confronté le modèle numérique avec des données de la littérature et nous avons obtenu une déviation inférieure à 3 %, ce qui nous permet d'avancer que les hypothèses simplificatrices sur le phénomène de stockage sont justifiées, et que le modèle exploite de manière efficace le phénomène d'hystérésis du cycle d'absorption/désorption. Le point faible du modèle réside du fait que la résolution nécessite l'acquisition de données spécifiques au type d'hydrure utilisé, cela implique une réalisation expérimentale onéreuse, aussi le couplage multi-physique entre le transfert de matière et de chaleur est linéaire.

Ayant développé un module de modélisation du système complet, nous avons introduit la méthode d'optimisation, qui dans son corpus est une méthode statistique d'analyse d'incertitude que nous avons adapté. Nous sommes arrivés à élaborer une stratégie d'optimisation par une nouvelle méthode mathématique qui est l'analyse de sensibilité globale (GSA). La méthode GSA est appliquée pour mettre en relief l'importance de l'incertitude dans le développement d'un modèle global ou pour un système complexe de couplage. La méthode fournit des informations sur les améliorations possibles pour un modèle de simulation, pour réduire les incertitudes et augmenter la fiabilité, aussi la méthode GSA permet de nous indiquer les paramètres du modèle qui devons être soumis à une investigation approfondie.

Notre développement de la méthode GSA a permis d'examiner à la fois le modèle de simulation pour détecter les incertitudes commises, et de l'optimisation des paramètres du modèle selon un objectif établi. Un des atouts de la méthode GSA est de pouvoir analyser l'influence de chaque paramètre de manière individuelle, de visualiser les résultats en graphes et d'avoir une classification des paramètres selon le degré de sensibilité. Les résultats montrent comment la méthode GSA peut être appliquée pour obtenir des indices de sensibilité qui fournissent des informations sur l'influence des paramètres de simulation sur la réponse du système.

Par le biais de la méthode GSA appliquée pour le modèle de PAC, pour quantifier l'influence de chaque paramètre individuellement, nos observations vont dans le

sens que les performances de la PAC s'améliorent avec l'augmentation de la température et la densité de courant. La densité de puissance maximale évolue positivement avec l'augmentation de la température en raison de l'amélioration du taux d'avancement de la réaction chimique. Il est intéressant de remarquer, que la puissance maximale se situe globalement entre  $0.5 \text{ A/cm}^2$  et  $0.9 \text{ A/cm}^2$ . Les résultats révèlent que la densité de courant et l'épaisseur de la couche de diffusion sont les paramètres dominant sur la densité de puissance.

La méthode GSA, appliquée pour le modèle de l'électrolyse, est une démarche nouvelle qui nous a permis de détailler l'analyse sur l'influence de paramètres opératoires et géométriques sur le taux de production de  $H_2$ , de l'efficacité de l'électrolyse et de l'énergie consommée. Nous avons démontré que l'augmentation de la pression comme l'augmentation de la température induit une augmentation de la tension d'électrolyse. Nous avons visualisé la forte influence de l'épaisseur de la membrane et de la densité de courant sur les performances électriques du système.

L'originalité de cette thèse réside dans le fait de proposer un système de couplage entre la production de  $H_2$ , stockage et utilisation, amélioré par rapport aux solutions de couplage qui existe dans l'industrie par l'optimisation de chaque ressource. La flexibilité du système est telle qu'il est possible de faire intervenir différentes ressources renouvelables. Nous avons aussi développé un modèle complet qui inclue tous les paramètres possibles de modélisation, et par l'application de la méthode GSA, pour la première fois dans le domaine des applications énergétique de l'hydrogène et les piles à combustibles, des perspectives d'études sont envisageable pour configurer de manière optimale le système complet ou d'un sous-système qui découle du système global.

Notre aspiration est d'élaborer un document de référence pour aider les décideurs ou les entreprises dans leurs d'orientations majeures afin de démontrer la crédibilité économique de la filaire hydrogène – pile à combustible sur le marché Algérien. L'acheminement scientifique de ce projet de recherche nous amène à proposer les possibilités de recherches suivantes :

1. Amélioration des modèles utilisés pour l'électrolyseur et la pile à combustible en intégrant une analyse approfondie de l'effet de la stœchiométrie des réactifs et

du transfert de chaleur. Egalement, l'incorporation de modèle de vieillissement et de dégradation pour prévoir la durabilité de la PAC et de la PEMWE.

2. Exploration de scénarios de couplage via la prospection de données économiques réelles.

3. Mise en œuvre d'un système de régulation et de commande afin d'assurer un fonctionnement optimal du système.