

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

Master

En Energétique

Thème :

**Modélisation et analyse d'un système à énergie
renouvelable pour la production d'hydrogène**

Présenté par :

BOUKABRINE ABDELLAH

ET

HADJI MOHAMED EL AMINE

Promoteur :

Mr. ABDI HAMID

Année Universitaire 2017/2018

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

Chapitre 1 :

LES DIFFERENTES PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

1.1. Introduction.....	3
1.2 .BREF HISTORIQUE	3
1.3. Propriétés et caractéristiques de l'hydrogène	4
1.4. Procédés de productions d'hydrogène	6
1.4.1. Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles.....	6
1.4.1.1 Principales étapes de la production d'hydrogène.....	7
1.4.1.2. Production du gaz de synthèse :.....	7
a) Vaporeformage	7
b) Oxydation partielle	8
c) Reformage autotherme	9
d) Gazéification du charbon	9
1.4.1.3. Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène	10
1.4.1.4. Purification	10
1.4.2. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE LA BIOMASSE.....	11
1.4.2. a) Production d'hydrogène à partir de la biomasse voies thermochimiques :11	
1. Gazéification de la biomasse	11
2. La pyrolyse	12
1.4.2.b) Production d'hydrogène à partir de la biomasse voies biologiques.....	12
1.4.3. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DU NUCLEAIRE	13
1.4.4 PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE.....	14
1.5 LES PRINCIPALES FORMES DE STOCKAGE	14
1.5.1 STOCKAGE GAZEUX.....	14
1.5.2 STOCKAGE LIQUIDE	15
1.5.3STOCKAGE solide.....	16

Chapitre 2 :La pile à combustible

2.1 Introduction.....	17
2.2 Problématique énergétique et hydrogène :.....	17
2.2.1 Problématique énergétique	17
2.2.2 Technologie d'hydrogène	18
2.3 Description générale d'une pile à combustible	18
2.3.1 Aperçu historique de la pile	19

2.3.2 Classification et Différents types de piles à combustibles	21
2.4 Piles à combustible de type PEM	23
2.4.1 Principe de fonctionnement de la pile	23
2.4.2 Structure de la pile à combustible.....	25
2.4.3 Assemblage de la pile à combustible	26
2.4.4 Composants de la PAC, leurs rôles et leurs caractéristiques.....	27
2.4.4.1 Assemblage membrane des électrodes	27
2.4.4.2 Couches de diffusion gazeuse (GDL)	28
2.4.4.3 Plaques bipolaires (BPP).....	28
2.4.4.4 Joints d'étanchéité	29
2.5 Aspect théorique	30
2.5.1 La perte d'activation	31
2.5.2 La perte ohmique :	32
2.5.3 La perte de concentration	32
2.5.4 La croix au-dessus de la perte.....	33
2.5.5 Modèle de PEMFC	33
2.5.6 Les débits des réactifs et du produit	34

Chapitre 3 :L'Electrolyseur de l'eau

3.1. Introduction.....	36
3.2. Historique	36
3.3. Principe général de l'électrolyse de l'eau	36
3.4. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS.....	37
3.4.1. Electrolyse alcaline.....	37
3.4.1.1. Les matériaux.....	37
a) cathode.....	37
b) anode.....	38
c) Diaphragmes.....	38
3.4.2. Electrolyse PEM (Proton Exchange Membrane).....	38
3.4.2.1 Les matériaux	39
3.4.3. Electrolyse à haute température (PCFC ou SOEC).....	39
3.5. Structures des électrolyseurs d'eau.....	40
3.5.1. Electrolyseurs à structure parallèle avec plaques monopolaires.....	40
3.5.2. Electrolyseurs à structure série avec plaques bipolaires.....	41
3.6. Comparaison entre Electrolyseurs Alcalins et PEM.....	41
3.7. ASPECTS THEORIQUES DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU	43
3.7.1. Effet de la température sur la tension d'électrolyse.....	44
3.7.2. Effet de la pression sur la tension d'électrolyse	44
3.8. Les pertes d'EC.....	45
3.8.1. Perte d'activation.....	45
3.8.2. Perte ohmique.....	46
3.8.3. Perte de concentration.....	46
3.9. Modèle de PEMEC	47
3.10. Les débits des réactifs et du produit.....	48

Chapitre 4 :Photovoltaïque

4.1. Introduction.....	50
4.2. Potentiel solaire.....	50
4.2.1. Potentiel solaire extraterrestre.....	50
4.2.1.1. Rayonnement solaire extraterrestre.....	50
4.2.1.2. Temps solaire vrai (TSV).....	52
4.2.1.3. Position du soleil.....	52
4.2.1.4. Géométrie d'orientation : collecteur- faisceau du soleil.....	53
4.2.2. Rayonnement solaire.....	54
4.2.2.1. Spectre solaire.....	54
a) □ Le rayonnement direct.....	54
b) Le rayonnement diffus	54
c) Le rayonnement réfléchi ou l'albédo du sol	55
d) Le rayonnement global	55
4.3. Semi-conducteur	56
4.3.1 La formation de la jonction PN.....	56
4.3.2. Le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	57
4.3.3 Type et rendement des cellules photovoltaïques.....	58
Les cellules monocristalline.....	58
Les cellules poly cristallines	58
Les cellules amorphes	58
4.4. Protections classiques d'un générateur photovoltaïque.....	56
4.5. ASPECTS THEORIQUES DE SYSTEME PV.....	59
4.6. Modèle de cellules de PV.....	60

Chapitre 5 :ETUDE DE L'INSTALLATION SOLAIRE DE PRODUCTION D'HYDROGENE

5.1 Le modèle du système entier	62
5.2. CALCUL ET RESULTATS	63
5.2.1. Consommation d'hydrogène par la pile PEMFC.....	63
5.2.2. La quantité d'énergie requise par l'électrolyseur.....	63
5.2.3. Estimation du besoin d'électricité.....	63
5.2.4. Dimensionnement du système photovoltaïque	64
a) Énergie solaire incidente	64
b) Détermination de pouvoir de photovoltaïque	65
5.2.5. Dimensionnement du système de stockage site Blida.....	67

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale.....	70
--------------------------	----

- [58] J. Labbé, L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris Spécialité "Énergétique", 2006
- [59] Thierry Alleau, EDP Sciences, « L'Hydrogène, énergie du futur? », Collection Bulles de Sciences, - décembre 2007, 206 pages
- [60] Andreassen K., "Hydrogen Production by Electrolysis - Hydrogen Power :Theoretical and Engineering Solutions", 1998, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands
- [61] Jean Claude Sabonnadière, Thierry Alleau, Pierre Baurens et al., « Nouvelles Technologies de l'énergie », Editions Hermès - Lavoisier, 2007, 290 pages
- [62]- Lee, B., Park, K., and Kim, H. M. (2013, 1, January). Dynamic Simulation of PEM Water Electrolysis and Comparison with Experiments. International Journal of Electrochemical Science, VOL. 8, pp. 235 – 248.
- [63] A. Damien, Hydrogène par électrolyse de l'eau, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2002
- [64]- Zhang, H., Su, S., Lin, G., and Chen, J. (May, 1, 2012). Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production. International Journal of Electrochemical Science, VOL. 7, pp. 4143 – 4157.
- [65]- PAPAGIANNAKIS, I. (2005). Studying and Improving the Efficiency Water Electrolysis Using a Proton Exchange Membrane Electrolyser. M.sc in sustainable engineering, Strathclyde university.
- [66] Aksakal, Z. C. (2007). HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER USING SOLAR CELLS POWERED NAFION MEMBRANE ELECTROLYZERS. MASTER OF SCIENCE, Izmir Institute of Technology.
- [67] Kauranen P.S, Lund P.D, Vanhanen J.P, Development of a self-sufficient solarhydrogen energy system, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 19, n°1, pp. 99- 106, 1994
- [68]- Olubukunmi, A. A. (2011 September). Solar-driven hydrogen generation for a fuel cell power plant. Magister Technologiae, Vaal University of Technology
- [69]- Ali, D. M. and Salman, S.K.(2005). INVESTIGATION INTO MODELLING OF A FUEL CELL STACK SYSTEM. Robert Gordon University: UK.
- [70]- Olubukunmi, A. A. (2011 September). Solar-driven hydrogen generation for a fuel cell power plant. Magister Technologiae, Vaal University of Technology

- [71] (2010) <http://www.solarserver.de/?gclid=CJWA1ruS-K4CFS4NtAodSzY7xw>.
- [72] BOUALEM, DENDIB, "Technique conventionnelles et avancée de poursuite MPPT pour des applications photovoltaïque : étude comparative." Université Ferhat Abbas-Sétif Mémoire de Magister, Département d'électronique TS4/6338, 2007.
- [73] Uni. Kassel, 'Photovoltaic Systems Technology', Kassel, Germany, 2003, www.uni-Kassel.de/re.
- [74] al., S. Zheng , "Study on Improving Output Current Waveform of Photovoltaic Grid-Connected system," *IEEE*, pp. 1-5, 2006.
- [75] Djarallah, Mohamed, "CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES PHOTOVOLTAIQUES RESIDENTIELS COUPLES AU RESEAU ELECTRIQUE," UNIVERSITE DE BATNA Thèse de Doctorat en Science, 2008.
- [76] S. NAOUAL, "Modélisation et Extraction Automatique des Paramètres d'un Générateur," Université Ferhat Abbas de Sétif Mémoire de Magister, Département d'électrotechnique 2010
- [77] F. HEROGUEL, "les cellules photovoltaïques," Ecole Normale Supérieure, Lyon Epreuve de projet, 2007.
- [78] B. Mohammed, "Modélisation D'un Système De Captage Photovoltaïque autonome," Centre Universitaire De Bechar Mémoire de Magister, 2007-2008.
- [79] A. C. Pastor, "Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques ," Institut National de Science Appliquée de toulouse Thèse de doctorat.
- [80] Rustemli, S., Dincer, F. (2011). Modeling of Photovoltaic Panel and Examining Effects of Temperature in Matlab/Simulink. *Electronics and Electrical Engineering*, No. 3(109).
- [81]- Kachhiya, K., Lokhande, M., and Patel, M. (13-14 May 2011). MATLAB/Simulink Model of Solar PV Module and MPPT Algorithm. *Proceedings National Conference on Recent Trends in Engineering & Technology*

Introduction générale

Introduction générale

Avec la pleine expansion de la demande énergétique qui ne cessera de croître dans les prochaines années. Un très grand pourcentage de l'énergie requise pour combler ce besoin provient des ressources fossiles (hydrocarbures, charbon...) et fissiles (uranium). L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables, tant au niveau local (émissions polluantes) qu'au niveau global (effet de serre). Il devient aujourd'hui indispensable de réduire les émissions de gaz à effet de serre (notamment de CO₂) pour limiter les changements climatiques. La recherche de sources alternatives d'énergie renouvelables est donc un secteur en plein essor. Non seulement ces sources doivent être renouvelables, mais il faut aussi que celles-ci soient non dommageables pour l'environnement.

Les ressources renouvelables sont variées et inépuisables. Leur conversion en énergie thermique, chimique ou électrique présente peu de dangers humains et écologiques. Elles se présentent sous de nombreuses formes, certaines étant naturellement stockables (comme la biomasse ou les barrages hydroélectriques), d'autres non, en particulier celles qui transforment les énergies renouvelables, intermittentes, aléatoires et non contrôlables : c'est particulièrement les cas des sources éoliennes et photovoltaïques.

Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. De plus, l'hydrogène peut apporter une réponse aux enjeux climatiques en permettant de rationaliser l'utilisation des énergies renouvelables par nature dispersées et aléatoires. L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, est alors exploité son caractère stockable permettant d'une part, de s'affranchir du côté aléatoire de ces modes de production, et d'autre part, de répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie. La pile à combustible s'impose alors naturellement comme le chaînon manquant en transformant l'énergie chimique en énergie électrique pouvant être manipulée avec des rendements élevés.

Un point très important est de noter que la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de l'électricité fournie par les énergies renouvelables (éoliennes, capteurs photovoltaïques) permettrait sans polluer, à la fois de stocker, de transporter et de réutiliser ces énergies, c'est-à-dire de compenser leurs deux principaux inconvénients d'être intermittentes et non stockables.

Pour l'Algérie, il s'avère d'une importance capitale. Il permet non seulement d'augmenter et de diversifier ses réserves et ses exportations énergétiques mais aussi de subvenir à ses besoins énergétiques qui deviennent de plus en plus importants. Plusieurs techniques existent pour la production de l'hydrogène. Certaines de ces techniques sont arrivées à maturité de production commerciale, d'autres sont encore à l'échelle expérimentale. La décomposition catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des huiles lourdes, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau sont parmi les procédés de production d'hydrogène qui sont industrialisés ou en phase

Introduction générale

d'industrialisation. Les cycles thermochimiques purs et hybrides par exemple sont à l'échelle de Recherche et Développement, tandis que les procédés photochimiques et photo biologiques sont

encore au premier stade de la recherche. L'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène est le procédé le plus répandu et le plus prisé. L'utilisation de l'énergie solaire dans les procédés d'électrolyse s'avère la méthode la plus rentable et la plus protectrice de l'environnement.

L'Algérie présente d'énormes potentialités aussi bien en énergie solaire qu'en énergie géothermique qu'en énergie éolienne [1]. L'insolation, à travers l'ensemble du pays est l'une des plus élevées du monde aussi bien en puissance qu'en nombre de jour. Cette situation fait de l'Algérie une excellente place pour la production de l'hydrogène utilisant l'énergie solaire.

Le but poursuivi dans le cadre de ce travail est analyser un système renouvelable de pile à combustible de PEM à membrane d'échange de proton, en le divisant en quatre sous-systèmes Et d'évaluer la possibilité de stockage d'électricité sous forme d'hydrogène produit par électrolyse afin d'utiliser la pile combustible dans des applications de petites puissance, les meilleurs sites de rayonnement

Ce travail a été organisé de façon à permettre une lecture à différents niveaux. Il est ainsi structuré en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les modes de production de l'hydrogène a permis de définir notre principal cadre d'étude.

-Le chapitre 2 expose une étude détaillée sur la pile à combustible échangeuse de proton

-Le chapitre 3 développe des notions liées à la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. Il détaille les différentes technologies d'électrolyseurs.

-Le chapitre 4. Est consacrée à l'étude de la conversion photovoltaïque comme source renouvelable qui assure l'alimentation de l'électrolyseur,

Enfin, le dernier chapitre on présente l'installation qu'on a étudiée et les différents calculs on trois sites .Et on terminera avec une conclusion générale qui regroupe les différents aspects étudiés.

Chapitre 1 :

LES DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

1.1. Introduction

L'hydrogène, vecteur d'énergie de demain ? La densité énergétique massique de l'hydrogène est supérieure à celles de tous les autres vecteurs (méthane, essence, gasoil. . .). L'abondance de l'élément sur Terre, en fait une source inépuisable. Cependant le gaz hydrogène H_2 n'existe pas à l'état naturel. Il convient donc de construire une infrastructure de l'hydrogène Comprenant la production et le stockage. La quantité d'énergie produite par la combustion d'hydrogène est plus élevée que pour tout Autre carburant. Consommer ainsi de l'hydrogène présente l'avantage de ne pas dégager de CO_2 . Reste qu'aujourd'hui, 98% de l'hydrogène est produit par reformage du pétrole ou du gaz naturel, ce qui libère alors de grande quantité de dioxyde. Mais le stockage reste le problème majeur ? Nous verrons par la suite les différentes méthodes existant pour le stockage de l'hydrogène [2] :

1.2 .BREF HISTORIQUE [2] :

- En 1671 : Robert Boyle dissout des tournures de fer dans de l'acide chlorhydrique dilué et rapporte que les ' vapeurs ' dégagées sont hautement inflammables.
- En 1766 : Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse qui en brûlant dans l'air, donne de l'eau : "L'Hydrogène".
- En 1781 : Appelé jusqu'alors "gaz inflammable", ce gaz fut nommé "Hydrogène" en 1783 par le grand chimiste français Antoine Lavoisier qui effectua la synthèse de l'eau.
- En 1782 : Les frères de Montgolfier gonflèrent des petits ballons avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler.
- En Le 1er décembre 1783, Jacques Charles poursuivit ces travaux et décolla avec un ballon gonflé à l'hydrogène et parcourut 35 Km.
- En 1804 : Le français Louis Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.

-
- En 1839 : L'anglais William R. Grove découvre le principe de la pile à combustible : il s'agit d'une réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène avec production simultanée d'électricité, de chaleur et d'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte.
 - En 1898 : James Dewar produit pour la première fois de l'hydrogène liquide.
 - En 1900 : Le premier "Zeppelin" effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
 - En 1931 : Harold Urey découvre le deutérium.
 - En 1939 – 1953 : L'anglais Francis T. Bacon fait progresser les générateurs chimiques d'électricité qui permettent la réalisation du premier prototype industriel de puissance.
 - En Au début des années 1950, l'idée d'utiliser de l'hydrogène dans un réacteur pour la propulsion d'avion.
 - En 1960 : À partir de cette date, la NASA utilise la pile à combustible pour alimenter en électricité ses véhicules spatiaux (capsules Apollo et Gemini)

1.3. Propriétés et caractéristiques de l'hydrogène :

L'hydrogène est :

- l'élément chimique le plus simple constitué seulement d'un proton et d'un électron.
- c'est un atome monovalent.
- La masse de l'électron étant négligeable devant celle des protons et des neutrons, ce sont ces derniers qui déterminent la masse des atomes.
- L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant.
- L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 95 % en nombre d'atomes.
- Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Relativement à son abondance dans l'univers,
- l'hydrogène est très rare dans l'atmosphère terrestre.
- Sur Terre, l'hydrogène est néanmoins très abondant mais sous forme d'eau et dans la plupart des matières organiques.
- Sa molécule est la plus énergétique : 120MJ/kg soit 2,2 fois le gaz naturel.
- L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4kWh/kg.
- Il est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.
- C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air).
- L'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel.
- Néanmoins, la faible densité de l'hydrogène implique aussi une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel.

Chapitre 1 :LES DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

- L'hydrogène a un large domaine d'inflammabilité dans l'air: 4 à 75% (contre de 5 à 15% pour le méthane), ce qui augmente les risques pour un gaz riche en hydrogène.
- Sa combustion thermique à haute température, en présence d'air, génère des oxydes d'azote.

- La flamme de l'hydrogène est visible .
- Ces conditions sont valables à températures et pression ambiantes, 25c° et 1 atm
- Enfin, en raison de sa faible densité, l'hydrogène aura tendance à fuir par toutes.[3-5]

Il ya Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène sont repris dans le Tableau 1.1 :

Tableau 1.1 : Caractéristiques de l'hydrogène [3-9]

Chapitre 1 : LES DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Propriété	Valeur numérique
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	10 800 kJ/Nm ³ 119 930 kJ/kg (gaz naturel 50 020 kJ/kg) 3.00 kWh/Nm ³ 33.33 kWh/kg
PCS (Pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12 770 kJ/Nm ³ 141 860 kJ/kg 3.55 kWh/Nm ³ 39.41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3K	1.34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273K	0.08988 kg/Nm ³ (gaz naturel 0.6512 kg/Nm ³)
Densité liquide à 20.3K	70.79 kg/m ³
Chaleur spécifique (C _p)	14 266 J/kg K (293K)
Chaleur spécifique (C _v)	10 300 J/kg K
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/(mK)
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079
Constante du gaz	4 124.5 J/kg K
Température de solidification	14.01K
Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)	20.268K
Température critique	33.30K
Température d'auto inflammation dans l'air	858K (gaz naturel 813K)
Température de flamme dans l'air à 300K	2 318K (gaz naturel 2 148K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75 (gaz naturel 5.3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6.3-13.5)
Energie minimale d'inflammation (J)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (kg de TNT/m ³ de gaz)	2.02 (gaz naturel 7.03)
Supression de détonation (mélange stœchiométrie)	14.7 bar (gaz naturel 16.8 bar)
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm /s (gaz naturel 0.16)
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 km/s (gaz naturel 1.8 km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29.53% (gaz naturel 9.48%)

1.4.Procédés de productions d'hydrogène :

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, de la quantité exigée et de la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. La production de l'hydrogène à partir

Chapitre 1 : LES DIFFERENTS PROCÉDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

des sources renouvelables, en particulier de la biomasse, stimule la curiosité des chercheurs. Ceci est dû au fait que ces procédés sont durables à faible émission des gaz à effet de serre et à faible consommation d'énergie.

Les voies les plus connues pour la production d'hydrogène sont dans la figure (1.1) [10-14].

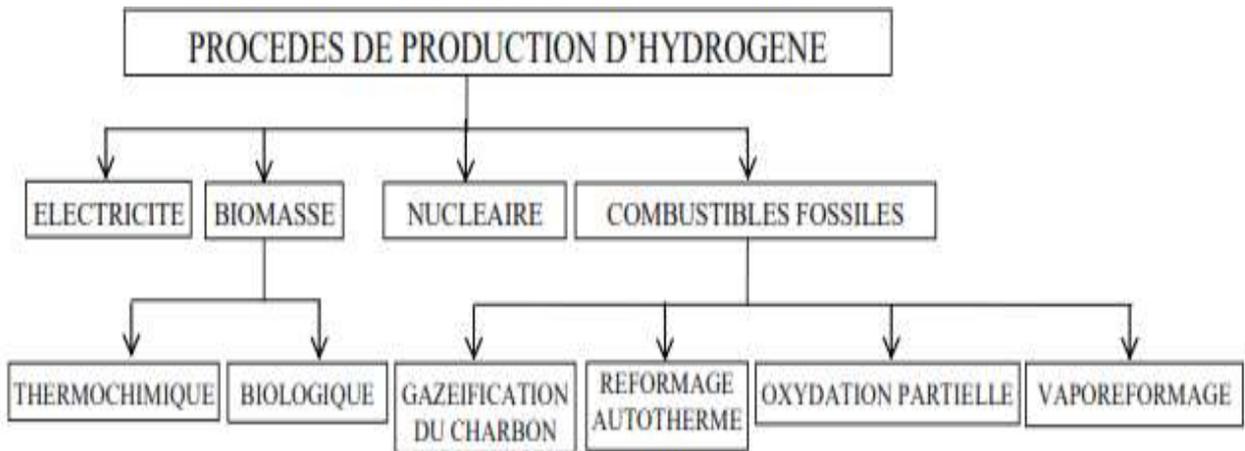


Figure (1.1) : Procédés de production d'hydrogène

Dans ce qui suit ces différents procédés de production d'hydrogène vont être détaillés.

1.4.1. Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles :

Actuellement 96% de la production mondiale d'hydrogène provient des ressources fossiles et le gaz naturel est la matière première la plus utilisée figure (1.2). En effet, les techniques de conversion de carburants fossiles en vue de produire de l'hydrogène sont aujourd'hui les plus mûres et les plus économiques. D'autre part l'utilisation des ressources d'énergie fossile contribue d'une manière très considérable au réchauffement climatique à travers des émissions des gaz à effet de serre.

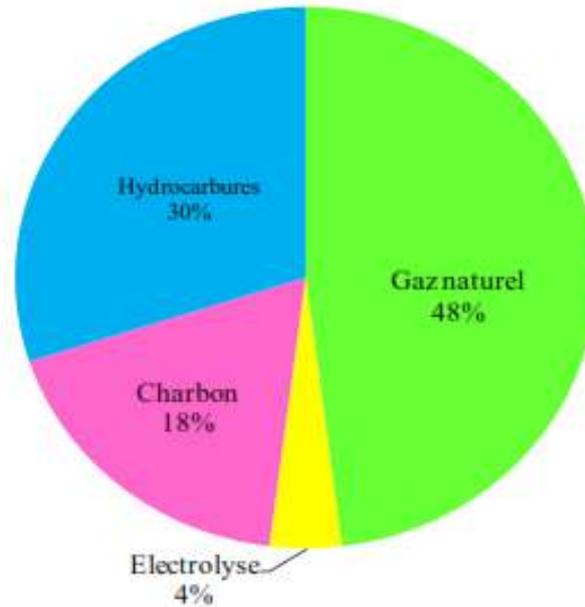


Figure 1.2 : Les sources de production d'hydrogène

On distingue quatre processus au sein des technologies de production d'hydrogène à partir des énergies fossiles à savoir :

- le vaporeformage
- l'oxydation partielle
- le reformage autotherme
- la gazéification du charbon.

1.4.1.1 Principeaux étapes de la production d'hydrogène

Les trois principaleux étapes mises en jeux lors de la production d'hydrogène à partir des ressources fossiles sont :

- Production du gaz de synthèse.
- Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène (Water Gas Shift).
- Purification : obtention d'hydrogène à grande pureté.

1.4.1.2. Production du gaz de synthèse :

a) Vaporemformage :

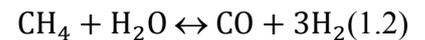
Le vaporeformage ou reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et HO) par réaction catalytique avec la vapeur d'eau. Cette transformation a lieu à haute température (800 à 1000°C) et à pression modérée (de l'ordre de 5 à 25bar). Elle peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à

Chapitre 1 :LES DIFFERENTS PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

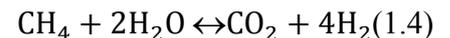
la production d'hydrogène mais aussi à l'obtention de carburant de synthèse. La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane. la réaction à mettre en œuvre est la suivante :



Actuellement la technique de reformage du méthane à la vapeur (RMV) est la plus communément utilisée pour produire l'hydrogène en grande quantité. Elle consiste à faire régir du méthane, principal constituant du gaz naturel, avec la vapeur d'eau pour produire un gaz de synthèse (Équations 1.2 et 1.3). [12-16]. Toutefois, pour ne pas empoisonner le système catalytique le gaz naturel doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de reformage. [17-20]. La réaction globale est généralement catalysée par un catalyseur à base de nickel à des températures allant de 900 à 1200K et à des pressions de 5 à 25bars [19] [20]. Les réactions ayant lieu au cours du reformage du méthane sont les suivantes :



Réaction bilan :



b) Oxydation partielle :

L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des charges lourdes se justifie quand le surinvestissement consenti est compensé par un coût réduit de la matière première. L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée à haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90bar ou plus), en présence d'oxygène (air) en tant qu'oxydant, l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. la réaction est exothermique et se déroule sans catalyseur :



L'oxydation partielle du gaz naturel (essentiellement du méthane) est actuellement une technique maîtrisée pour la production d'hydrogène, La réaction ainsi mise en jeu est donnée par : [21] [12]



c) Reformage autotherme :

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique :



Dans le cas de reformage autotherme du méthane, la réaction globale mise en jeu est donnée par l'Équation (1.8) [21] :

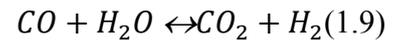


d) Gazéification du charbon :

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est plus aujourd'hui qu'utilisée en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est pas intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Son principe repose sur le mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène.

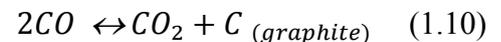
➤ 1.4.1.3. Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène :

Connu sous le nom « Water Gas Shift », la réaction de conversion du monoxyde de carbone (Équation 1.9) consiste à l'enrichissement du gaz de synthèse en hydrogène. La réaction de conversion est équilibrée comme suit [19-21] :



D'un point de vue thermodynamique, la production d'hydrogène est une transformation exothermique favorisée à basse température (généralement inférieure à 250°C) et en présence d'un excès de vapeur d'eau. Mais, à de tels niveaux thermiques, et surtout aux faibles rapports CO, les réactions secondaires d'obtention de méthane et de carbone se développent également de façon notable. Pour limiter leurs effets, il convient alors d'employer des catalyseurs à la fois actifs et sélectifs. Ce double impératif soulève certaines difficultés qui sont en pratique contournées en réalisant la conversion du monoxyde de carbone en deux étapes avec refroidissement intermédiaire et éventuellement injection d'une nouvelle quantité d'eau à l'entrée du second étage :

- Une première réaction, haute température, évite la production de coke. La réaction de formation du coke est la formation du carbone à partir du monoxyde de carbone connu sous le nom réaction de Boudouard (Équation 1.10) :



Une seconde réaction, à bas niveau thermique, permet de pousser la transformation du CO et de réduire sa teneur dans le gaz produit à 0,05-0,1%.

- ❖ La conversion haute température fait appel à des catalyseurs à base d'oxydes de fer (80-95% poids) et de chrome (5-10% poids) qui supportent la présence de petites quantités de produits soufrés sans trop perdre de leur activité. Cette réaction s'opère entre 200 et 400 °C.
- ❖ Conversion basse température s'effectue en présence de catalyseurs constitués d'oxydes de cuivre (15-30%) et de zinc (30-30% poids), déposés sur alumine, opérant vers 125-180°C.[26].

1.4.1.4. Purification :

Il existe cinq principales méthodes de purification d'hydrogène :

- l'adsorption modulée en pression (AMP).
- la séparation par membrane.
- la séparation à basse température.

-
- la séparation à l'amine et d'autres procédés par solvant liquide.
 - le procédé combiné d'AMP et de purification par membrane.

L'application de chaque technologie dépend en grande partie de la nature des composants à l'état de traces dans le gaz de synthèse qui fait l'objet de la purification et de la pureté d'hydrogène requise[27].

1.4.2.PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE LA BIOMASSE :

Biomasse est l'ensemble des matières organiques, des organismes vivants, des divers écosystèmes et des produits qui en dérivent comme (le bois, la paille, la bagasse, les bois de rebut, etc....). Deux classifications de biomasse sont actuellement employées à savoir sont :

- La biomasse traditionnelle
- La biomasse moderne.

La biomasse traditionnelle évoque une valorisation simple en chauffage domestique et en cuisson. alors que Biomasse moderne présente une valorisation plus sophistiquée de la biomasse en énergie plus utile [28]. La production de l'hydrogène est actuellement une voie très prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse moderne. Cette valorisation, bien qu'elle soit techniquement et technologiquement complexe, lève un défi dans notre contexte énergétique

1.4.2. a) Production d'hydrogène à partir de la biomasse voies thermochimiques :

1. Gazéification de la biomasse :

La production d'hydrogène par gazéification de la biomasse suscite actuellement un grand intérêt. On distingue deux types de gazéification de la biomasse sont :

- Gazéification conventionnelle : opérant avec de l'eau dans des conditions sous critique.
- Gazéification de la biomasse en eau supercritique.

✓ Gazéification conventionnelle :

Le terme de gazéification conventionnelle décrit le processus thermochimique se déroulant à température élevée (800-1100°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H_2 . Un procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes :

- Production du gaz de synthèse (GS).
- Purification du GS par élimination des impuretés.
- Réaction Water Gas Shift (WGS) en vue de convertir le monoxyde de carbone contenu dans le GS en hydrogène en présence de la vapeur d'eau.
- Purification : production d'hydrogène à grande pureté.

✓ Gazéification de la biomasse en eau supercritique :

Le traitement de la biomasse par l'eau supercritique peut produire un gaz riche en hydrogène. L'eau supercritique (à $P > 22,1$ MP et $T > 374$ K) se comporte comme un solvant non polaire ayant une grande diffusivité et des bonnes propriétés de transport. Ceci le rend apte à dissoudre n'importe quelle substance organique ou gazeuse.

On distingue la gazéification de la biomasse en eau supercritique :

- à haute température (GBESHT)
 - à basse température (GBESBT)
- Pour le GBESBT : les températures utilisées sont comprises entre 350°C et 600°C et des catalyseurs sont utilisés. Toutefois le GBESBT complète à basse température de la matière organique est encore difficile.
- Pour le GBESHT : les températures utilisées sont comprises entre 500°C et 800°C. En raison de la bonne réactivité de la biomasse à ces températures et de l'efficacité élevée.

2. La pyrolyse :

La pyrolyse constitue une voie de conversion thermo-chimique de la biomasse en vue de produire de l'hydrogène. Elle consiste à chauffer la matière première en l'absence d'oxygène. Sous l'action de la chaleur, les constituants organiques de la biomasse sont dégradés et donnent essentiellement trois produits : un solide appelé charbon, un gaz de synthèse formé essentiellement de (CO_2, CO, H_2, CH_4) et une fraction condensable complexe appelée huile de pyrolyse. Ceux-ci sont utilisables plus ou moins directement à des fins énergétiques ou comme produits intermédiaires pour l'élaboration de produits à forte valeur.

Le gaz de synthèse (GS) subit par la suite un ensemble de transformations pour produire de l'hydrogène à grande pureté (purification du GS, WGS, purification finale).

1.4.2.b) Production d'hydrogène à partir de la biomasse voies biologiques

La production d'hydrogène à partir de la biomasse par voie biologique peut se scinder en deux types de procédés à savoir :

Procédés directs : La production de l'hydrogène se fait, grâce à des activités microbiologiques, directement à partir de la biomasse (sans sous-produits intermédiaires).

- Procédés indirects : fait intervenir un bioproduit intermédiaire (bioéthanol, biogaz...) qui doit être, par ailleurs, traité pour la production d'hydrogène

1.4.3. PRODUCTION D'HYDROGÈNE A PARTIR DU NUCLEAIRE :

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques Années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération. Non seulement plus sûrs, ils permettront :

- une moindre consommation de combustible nucléaire,
- une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène.

Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %, Aujourd'hui, une dizaine de pays travaillent sur cette innovation technologique.

En outre, des nouvelles technologies de réacteur sont à l'étude sont :

- un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique
- un réacteur à neutrons rapides à refroidissement avec au choix sodium liquide ou alliage de plomb liquide.
- un réacteur à gaz à très haute température (1100°C)
- un réacteur à sels fondus[29]

en particulier le réacteur à gaz à haute température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. S'agissant du Japon et des USA, ils se tournent plutôt vers le réacteur à refroidissement au sodium liquide. Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040. [30]

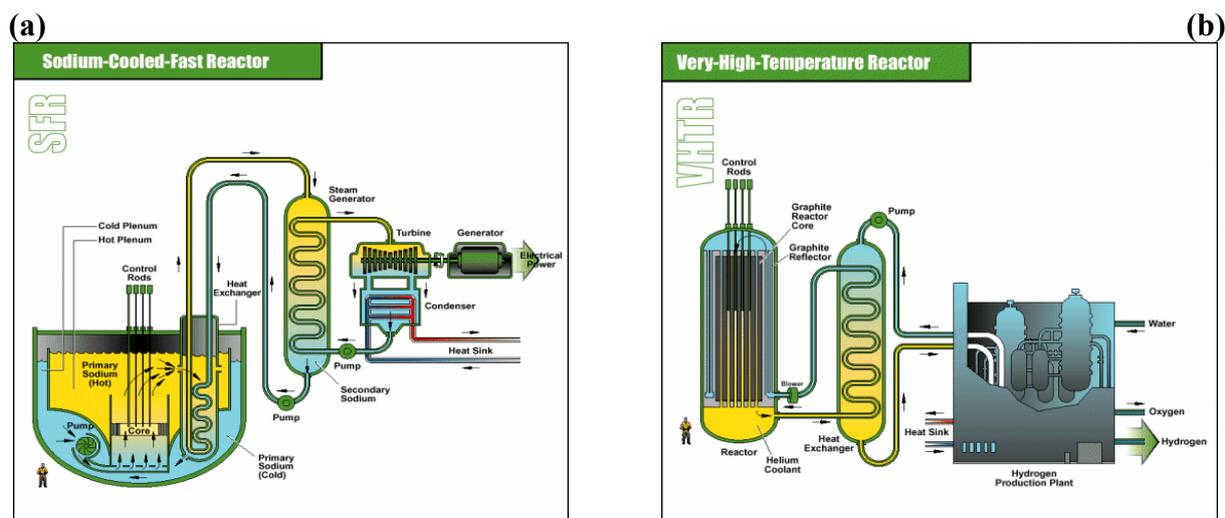


Figure 1.3 : Réacteurs nucléaires pour la production de l'hydrogène [29]

(a) Réacteur à refroidissement au sodium liquide

(b) Réacteur à gaz à haute température

Une autre alternative de production de l'hydrogène par voie nucléaire réside dans la combinaison de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température avec un réacteur nucléaire [31]. En effet l'électrolyse de la vapeur utilise une combinaison de la chaleur et de l'électricité. L'électrolyseur conçu pour fonctionner à des températures allant de 600 à 1000°C s'approvisionne en chaleur à partir de réacteur nucléaire qui garantit en même temps l'appoint de l'électricité.

1.4.4 PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE :(voir chapitre 3)

Ce processus repose sur la dissociation de la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (l'hydrogène et l'oxygène) par l'effet de l'énergie électrique.

1.5 LES PRINCIPALES FORMES DE STOCKAGE :

On distingue Trois grandes familles pour le stockage de l'hydrogène :

- voie gazeuse.
- voie liquide.
- voie solide.

1.5.1 STOCKAGE GAZEUX :

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

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

- **Type I** réservoir cylindrique en métal
- **Type II** réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine.
- **Type III** réservoir constitué d'une enveloppe de métal pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.

- **Type IV** réservoir constitué d'une enveloppe non métallique pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.

Tableau 1.2 : Les différents types de réservoirs gazeux [32], [33]

type	I	II	III	IV
schéma				
réalisation				

1.5.2 STOCKAGE LIQUIDE :

Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K (-253 °C). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications :

- spatiales (Figure 1.4)
- stockage stationnaire (hôpitaux, station-service).



Figure 1.4: Station-service cryogénique Linde [34]

La capacité volumique est certes importante mais la très faible température reste le problème majeur de cette technologie. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée. Cette technologie se prête plus au stockage stationnaire pour lequel de grands moyens d'isolation thermique peuvent être mis en œuvre. En revanche, dans le cas des applications mobiles où l'isolation thermique est limitée, le réchauffement du réservoir conduit à l'évaporation de l'hydrogène qui doit alors être libéré afin de limiter la pression interne dans le réservoir. L'utilisation d'un véhicule hybride (essence/hydrogène) permet alors d'aller faire le plein d'hydrogène pour un long trajet.

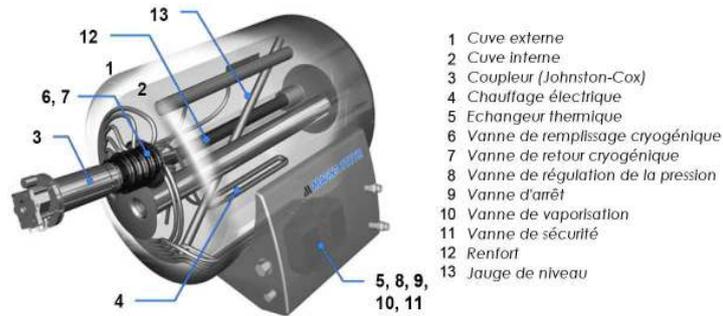


Figure 1.5 : Réservoir cryogénique

1.5.3 STOCKAGE solide :

Depuis les études sur le stockage solide de l'hydrogène dans le palladium, diverses familles de matériaux ont requis l'attention des scientifiques pour trouver le support le plus adapté au stockage d'hydrogène.

Tableau 1.3 : les différents groupes de stockage solide [35]

Stockage par adsorption	Hydrures réversibles	Hydrures chimiques (thermique)
- charbon actif - nanotubes - nanofibre de graphite	- Alliages et composés intermétalliques - Nanocristaux - Hydrures complexes	- Borozane d'ammoniac - Hydrures d'aluminium

Le stockage solide semble être la voie la plus prometteuse pour l'avenir. Les capacités volumiques sont très intéressantes puisque supérieures à celles du stockage liquide. Certaines formes de stockage solide fonctionnent dans la condition standard de température et de pression. [36].

Chapitre 2 :

La pile à combustible

2.1 Introduction :

Nous débutons le chapitre par une description de la problématique énergétique et environnementale. L'énergie provenant de l'hydrogène est un des meilleurs choix en matière d'énergie propre à condition de savoir le transformer en énergie électrique, ce que permet la pile à combustible. Nous retracerons brièvement l'histoire de la pile à combustible. Par la suite, nous présenterons les caractéristiques intéressantes de la pile à combustible de type PEM (membrane échangeuse des protons) : basse température, légèreté et facilité de construction. Elle est prometteuse dans le cadre d'une application au transport (véhicule électrique).

2.2 Problématique énergétique et hydrogène :

2.2.1 Problématique énergétique :

Avec le développement de l'industrie depuis plusieurs décennies, nous consommons de plus en plus de ressources d'énergies pour pouvoir satisfaire les besoins croissants en énergie de la population. Presque 80% de la production mondiale d'énergie provient du charbon, du pétrole, du gaz naturel et le reste du nucléaire, etc. [36]. L'épuisement de ces ressources devient être un problème qui préoccupe chacun d'entre nous, les questions énergétiques recouvrent à l'heure actuelle deux domaines :

- L'un est lié au risque d'épuisement des ressources fossiles et fissiles, notamment celle du pétrole qui au rythme actuel de consommation, est prévue pour dans un siècle ou moins.
- L'autre est le problème de la pollution environnementale, notamment l'émission de CO₂ (gaz à effet de serre) et de gaz polluants (SO₂, NO_x, CO, CH₄, photofluorographies, particules solides, etc.), provenant des véhicules de transport ou de l'entreprise industrielle (figure 2.1).

Chapitre 2 : La pile à combustible



Figure 2.1 : Pollution environnementale

2.2.2 Technologie utilisation d'hydrogène :

Face à l'accroissement incessant de la consommation énergétique et aux problèmes environnementaux qu'il soulève, il est urgent d'opérer des choix de société. Deux solutions sont proposées. Une est de réduire la consommation globale d'énergie, Plusieurs gouvernements, conscients de cette situation se sont mis d'accord et ont signé le Protocole de Kyoto qui vise à réduire et à stabiliser les émissions du CO₂, Malheureusement, on connaît les limites de ces accords.

La seconde solution consiste à développer des technologies nouvelles plus favorables à l'environnement. L'énergie d'hydrogène apparaît comme l'une des solutions les plus prometteuses car elle présente plusieurs caractéristiques intéressantes [36] :

- énergie efficace : par rapport au pétrole ou au charbon, l'hydrogène de poids équivalent libère environ 3 fois plus d'énergie que le pétrole, environs 6 fois plus d'énergie que le charbon.
- énergie propre : production d'eau sans pollution.
- source fiable : l'hydrogène est très abondant et très accessible dans la nature.

La recherche de nouvelles technologies d'utilisation a été encouragée et entreprise, afin de développer des systèmes de conversion ou de production d'énergie électrique. Les piles à combustible apparaissent comme l'une des meilleures solutions pour la transformation de l'hydrogène en énergie électrique.

2.3 Description générale d'une pile à combustible :

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. C'est un système qui ne produit pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs. De plus, le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée conjointement en combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) et en comburant (oxygène de l'air). C'est ce qui la différencie des batteries,

Chapitre 2 : La pile à combustible

accumulateurs et autres piles, où se trouve stockée sous forme chimique une quantité limitée d'énergie électrique et qui doivent soit être :

- rechargés lorsque c'est possible (batterie de véhicule)
- soit être remplacés (piles pour poste de radio).

2.3.1 Aperçu historique de la pile :

En 1806, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau distillée et obtenait de l'hydrogène et de l'oxygène en consommant de l'électricité. C'est Christian Friedrich Schönbein le premier qui, en 1838, observe le principe des piles à combustible. Dans son expérience, il utilise un tube en U avec deux électrodes de platine. Grâce à un courant électrique, il parvient à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En coupant l'alimentation, il constate que les gaz produisent un courant électrique en sens inverse du premier. William Robert Grove a rencontré Schönbein lors d'une conférence à Birmingham en 1839. Les deux hommes sympathisèrent et se mirent au courant de leurs recherches. En 1839, Grove a démontré le principe de la pile à combustible. [37].

Dans sa célèbre expérience, il utilisait des tubes en U (figure 2.2), il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Un courant constant circule entre les électrodes en

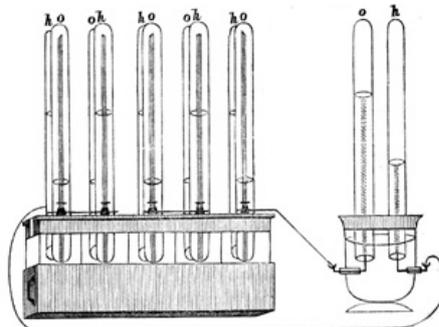


Figure 2.2 : Pile inventée par Grove[]

Extrémité est platine dont une immergée dans un récipient d'acide sulfurique et l'autre dans des récipients scellés permettant de recueillir l'oxygène et de l'hydrogène. Les récipients scellés ont tenu l'eau comme les gaz, et il a noté que le niveau d'eau était monté dans les deux tubes tant que le courant circulait. En combinant plusieurs ensembles de ces électrodes dans un circuit en série, il a créé ce qu'il a appelé une " Pile de gaz ", nom donné en 1889 par Ludwig Mond et Carl Langer [38] qui ont introduit les catalyseurs (platine) et ont perfectionné l'électrolyte.

À la fin du 19^{ème} siècle, Friedrich Wilhelm Ostwald, le physico-chimiste qui a fourni une grande partie de la compréhension théorique du fonctionnement des piles, en étudiant la relation entre la propriété physique et les réactions chimiques, a amélioré la pile de Grove. En 1893, il a déterminé expérimentalement les rôles interactifs entre différents composants de la pile : des électrodes, des électrolytes, oxydants et ions, etc. Ses travaux en chimie ont donné les bases de la pile à combustible aux chercheurs. Plus tard, il a également démontré que les piles étaient plus efficaces que le moteur à combustion interne. [Sri06].

Chapitre 2 : La pile à combustible

Dans les années 1930, un autre scientifique célèbre, Francis Thomas Bacon (figure 1.4) a entrepris de développer un dispositif opérationnel à partir de l'expérience de Grove. Il a amélioré le catalyseur platine onéreux d'une PAC hydrogène-oxygène en utilisant un électrolyte alcaline moins corrosif et une électrode moins coûteuse en nickel, appelé pile de combustible alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell). En 1959, Bacon et ses collègues ont abouti à la réalisation d'une pile à combustible hydrogène-oxygène d'une puissance de 5 KW capable d'alimenter une machine. La température de fonctionnement allait de 40 °C à 200 °C. Plus tard, la pile de Bacon a été modifiée pour le projet spatial de Gemini de 1960 afin d'obtenir de l'électricité et de l'eau pour les voyages dans l'espace. [39]

Pour que la pile à combustible soit aussi efficace que la pile de Bacon, l'électrolyte doit être tel que les ions le traversent aussi facilement qu'un flux d'électrons. On découvre plus tard que plusieurs cellules empilées permettent d'obtenir une puissance plus élevée.

La pile à combustible moderne avec une membrane (Électrolyte solide à membrane échangeuse de protons [PEM]) a permis l'application dans un milieu immobile ou mobile.



Figure 2.3 : Francis Thomas Bacon et la pile à combustible

La pile à combustible de type PEM est aussi appelé polymère solide pile à combustible en raison de l'utilisation de l'électrolyte solide. La première pile à combustible de type PEM a été conçue par la compagnie General Electric au début des années 1960 grâce au travail de Thomas Grubb et Leonard Niedrach.[40].

Le très fort développement des recherches sur les piles à combustible de PEM dans les années 1970 résulte de la première crise du pétrole. En 1972, plus de 30 projets de recherche sont menés aux États-Unis sur le stockage de l'hydrogène embarqué ou sur sa fabrication embarquée.

Dans les années 1980, la technologie de la pile a commencé à être testée par les services publics et les constructeurs automobiles. Des avancées techniques ont été faites avec le développement du premier véhicule muni d'une pile à combustible de PEM en 1993 par la société canadienne Ballard. [41].

Chapitre 2 : La pile à combustible

Depuis, l'objet de la recherche sur les cellules de la pile est au niveau de l'application pratique : l'amélioration de la performance et de la durée de vie en utilisation.

2.3.2 Classification et Différents types de piles à combustibles :

La classification des piles à combustible se fait généralement selon :

- la nature de l'électrolyte
- la température à laquelle la pile fonctionne
- d'autre part, le type d'ion assurant la conduction ionique.

La classification repose essentiellement sur :

- La nature de la membrane : liquide ou solide
- La température de fonctionnement de la pile : basse (60°C - 250°C) ou haute (600°C - 1000°C).

Il existe 6 types de piles à combustible qui se différencient entre elles par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte donnant son nom à la pile.

Les piles à basse température fonctionnent entre 60°C - 250°C :

- la pile à combustible alcaline ou alkaline fuel cell (AFC)
- la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (polymerelectrolyte membrane fuel cell : PMEFC)
- la pile à combustible à méthanol direct (direct methanol fuel cell : DMFC)
- la pile à combustible à acide phosphorique (phosphoricacid fuel cell : PAFC)

Les piles à haute température fonctionnent entre 600°C - 1000°C :

- la pile à combustible à oxyde solide (solidoxide fuel cell : SOFC)
- la pile à combustible à carbonates fondus (molten carbonate fuel cell : MCFC)

Les principales caractéristiques de ces différentes familles de piles ainsi que leurs domaines d'application et les inconvénients de chaque type, sont présentées Dans le tableau (2.1).

Chapitre 2 : La pile à combustible

Tableau 2.1 : type des piles à combustible

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
électrolyte	Solution KOH d'hydroxyde de potassium	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide Phos phrique	carbonates fondus	céramique
Ions dans l'électrolyte	OH- K+	H+	H+	H+	CO ₃ ²⁻ /Li+/K+	O ₂ -
Température de fonctionnement	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180- 220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂	Méthanol	H ₂	H ₂	H ₂
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	-Spatial	-Automobiles -Portable -Cogénération -Maritime	-Portable	Cogénération	Cogénération -Production centralisée -d'électricité Maritime	-Cogénération -Production centralisée d'électricité -Automobile (APU) -Maritime
Avantages	- Démarrage rapide. -Bon marché.	-Démarrage rapide. -Insensible au CO ₂ . -Large spectre de Puissance.	- Démarrage rapide. - Combustible Liquide.	-Facile à fabriquer. -Bonne stabilité.	-Forte chaleur Exploitable.	-Nombreux Combustibles. -Forte chaleur Exploitable. -Bon rendement (80 %)

Chapitre 2 : La pile à combustible

Inconvenient	-Sensible au CO ₂ .	- Empoisonnement au CO	-Rendement faible (20%), -Rejet de CO ₂	-Sensible au S. -Long temps de démarrage.	-Température de fonctionnement élevée, -Durée de vie	-Température de fonctionnement élevée. -Long temps de démarrage.
--------------	--------------------------------	------------------------	---	--	---	---

2.4 Piles à combustible de type PEM :

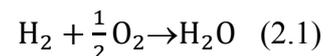
Parmi toutes les familles existantes, la pile à combustible de type PEM suscite de nombreux travaux de recherche et développement à travers le monde. La technologie évolue vite, d'autant plus qu'elle est poussée par la volonté des constructeurs de piles de proposer le plus rapidement possible des produits économiquement viables et fiables.

Nous ne nous intéresserons dans ce travail à la pile à combustible de type PEM, En comparaison avec d'autres types des piles à combustibles, la pile de PEM a plusieurs caractéristiques attractives [42] comme :

- Densité de puissance plus élevée ;
- Fort rendement de transformation d'énergie chimique en énergie électrique ;
- Basses températures, rapide et facile à démarrer ;
- Polymère solide ce qui réduit les soucis liés à la construction, au transport et à la fiabilité ;
- Plus compacte et légère : une meilleure densité de puissance volumique ;
- Modulaire donc facile à installer ;

2.4.1 Principe de fonctionnement de la pile :

Une pile à combustible fonctionne sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Des réactifs chimiques permettent la production d'énergie électrique. De manière générale, le combustible est de l'hydrogène et il se combine avec de l'oxygène pour former de l'eau selon une réaction chimique globale universellement connue équation (2.1) :



La réaction électrochimique met en œuvre une membrane d'électrolyte solide conductrice de protons, et imperméable aux gaz réactifs (Hydrogène et Oxygène). L'électrolyte est prise en sandwich entre deux électrodes (l'anode et la cathode). L'assemblage membrane d'électrodes (MEA, Membrane Electrode Assembly), est représenté schématiquement sur la figure 2.4.

Chapitre 2 : La pile à combustible

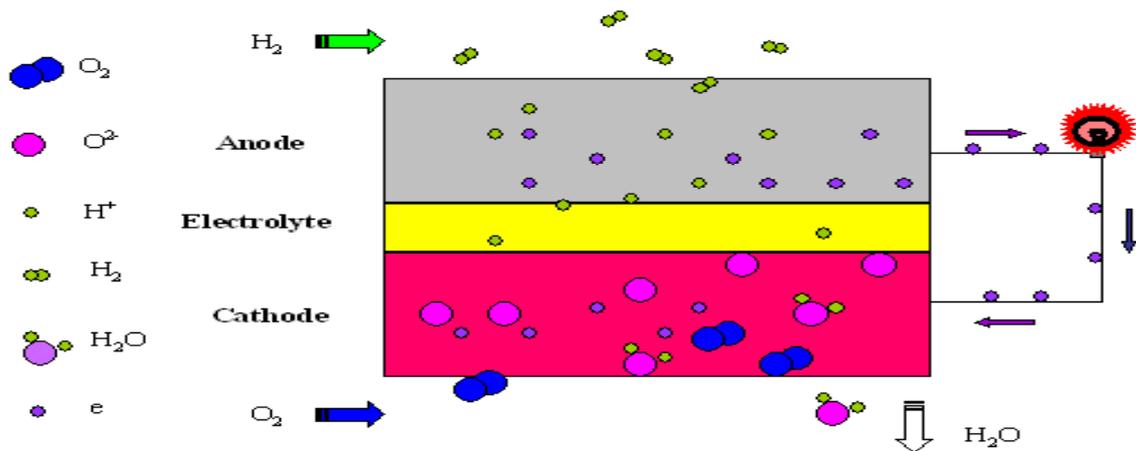
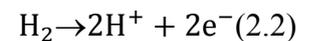


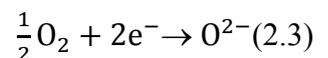
Figure 2.4: Schéma d'une MEA relatif au principe de fonctionnement d'une pile de PEM

Les électrodes mettent en jeu des catalyseurs pour activer la réaction d'un côté. À l'anode, les ions et les électrons sont produits par l'oxydation du combustible (hydrogène), selon l'équation (2.2). Les électrons sont toujours transférés de l'anode à la cathode. Et puis, à la cathode, les électrons permettent la réduction de l'oxydant (oxygène de l'air) et la production des ions d'oxygènes comme l'équation (2.3). Les réactions électrochimiques peuvent être représentées de façon schématique par :

À l'anode :

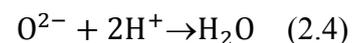


À la cathode :



Comme l'électrolyte est un conducteur protonique, le matériau ne permet que le passage des ions. Les ions produits sur l'anode sont toujours transférés de l'anode à la cathode. Finalement, à la cathode, les ions se combinent avec les ions oxygènes pour donner des molécules d'eau. Les réactions électrochimiques peuvent être représentées de façon schématique par l'équation 2.4.

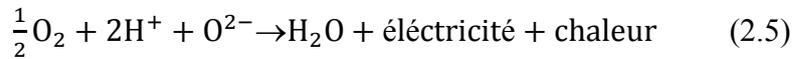
À la cathode :



Cette relation correspond à celle de la combustion de l'hydrogène et l'oxygène. L'énergie de la réaction est libérée sous forme de chaleur et sous forme d'électricité. La combustion se produit à l'aide d'un catalyseur en platine (Pt).

Chapitre 2 : La pile à combustible

La réaction chimique globale de la pile est la suivante équation (2.5) :



2.4.2 Structure de la pile à combustible :

Il est nécessaire de disposer des cellules en série électrique, formant un empilement (stack) afin d'atteindre une tension suffisante. La tension d'un empilement est alors la somme de toutes les tensions des cellules. L'empilement de la pile peut satisfaire les besoins en tension de systèmes alimentés électriquement.

La structure de la pile de PEM est simple par rapport aux autres types de piles à combustibles parce que les composants de la pile sont solides et modulaires. Aujourd'hui, beaucoup de développeurs ont proposé leur conception des piles. Une structure typique de la pile de PEM a été introduite, la figure (2.5) montre un schéma de la structure d'un empilement de la pile PEM.

Un empilement de la pile est constitué de cellules unitaires, serrées par des plaques desserrage (PS) aux deux extrémités pour la conductivité électrique entre ces plaques. Une cellule unitaire comprend 5 éléments :

- Un assemblage membrane des électrodes (MEA)
 - deux couches de diffusion gazeuses (GDL)
 - deux plaques bipolaires (BPP).
 - La plaque MEA est insérée entre deux GDLs en carbone poreuses enduites de PTFE.
- [43]

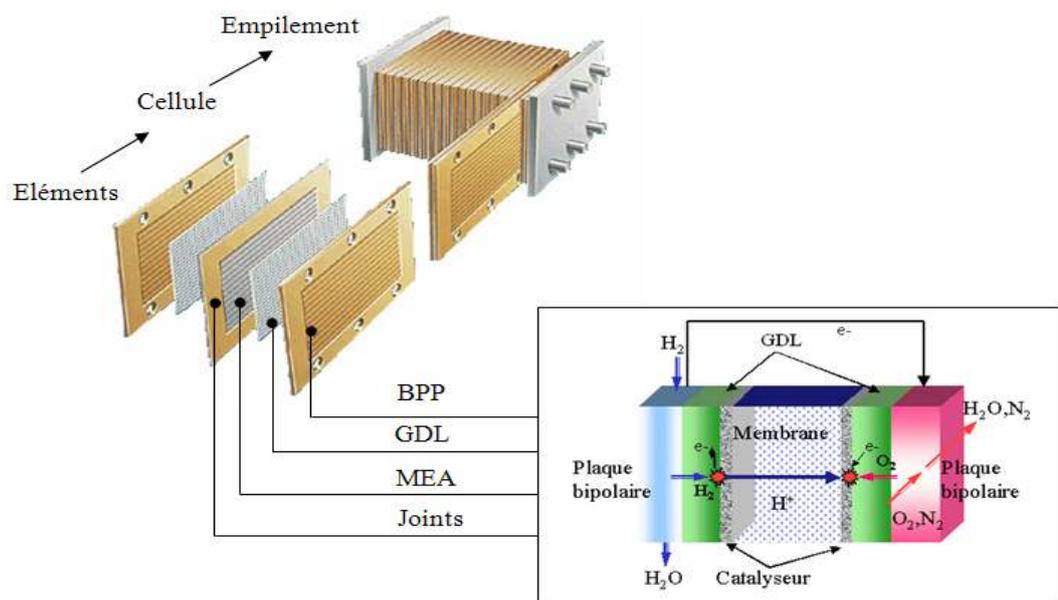


Figure 2.5 : Schéma de la structure d'un empilement de la pile de PEM (stack)

Chapitre 2 : La pile à combustible

Pour distribuer les combustibles sur les électrodes. Les GDLs et la plaque MEA sont encore pris en sandwich entre deux BPPs en graphite, sur lesquelles la distribution des canaux gravés et des dents est alternée.

La réalisation complète d'une telle structure comprend 4 étapes principales comme :

- alimentation des gasréactifs ;
- la réaction électrochimique ;
- la conductivité ionique par l'électrolyte et conductivité électrique de l'anode à la cathode ;
- l'évacuation de l'eau produite.

2.4.3 Assemblage de la pile à combustible :

L'assemblage de la pile à combustible est indiqué dans la figure 2.6 et la figure 2.7.

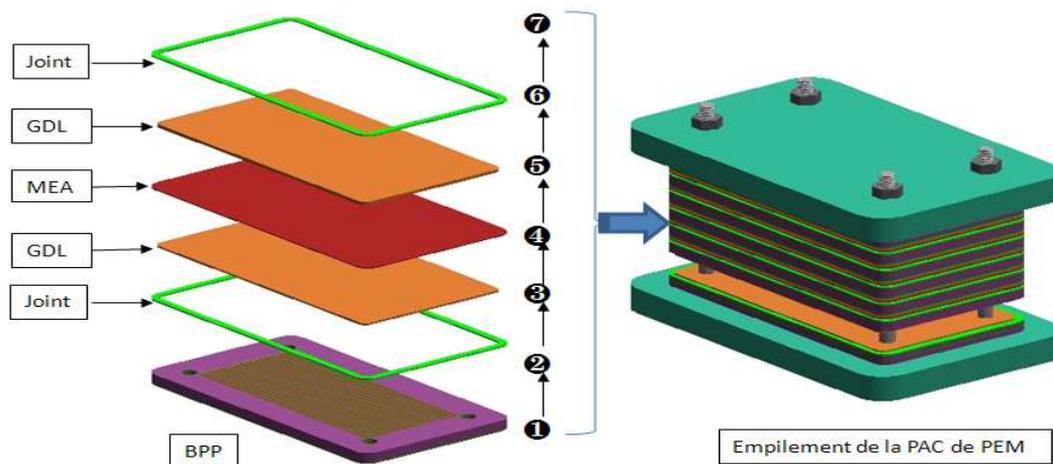


Figure 2.6: Assemblage d'une cellule de la PAC de PEM avec tous les composants

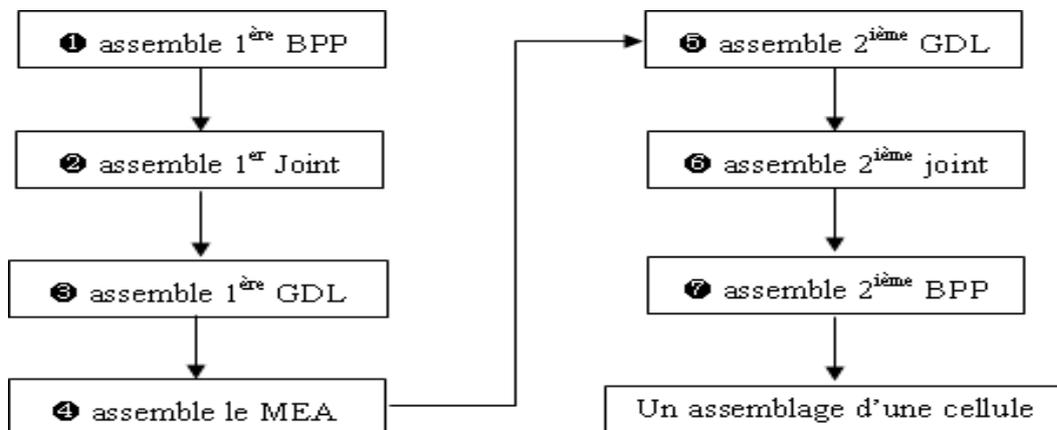


Figure 2.7: Processus de l'assemblage d'une cellule de la PAC

2.4.4 Composants de la PAC, leurs rôles et leurs caractéristiques :

La réalisation de la PAC met en œuvre un grand nombre de composants et de couches multiples dans la structure lamellaire des piles à combustibles. Ainsi une connaissance approfondie des composants, leurs rôles et leurs caractéristiques mécaniques est fortement demandée pour l'amélioration de la performance de la pile, on a :

2.4.4.1 Assemblage membrane des électrodes (MEA) :

Sur la figure 2.8, un profil de MEA est représenté. Il se compose d'une membrane échangeuse (ou membrane d'électrolyte de polymère) solide serrée entre deux électrodes, l'anode et la cathode. Les électrodes fournissent l'interface entre les gaz réactifs et l'électrolyte. Elles doivent permettre le passage des gaz réactifs humides, fournir une surface de réaction où les gaz entrent en contact avec l'électrolyte, être conductrices aux électrons libres et assurer le passage des ions vers la cathode.

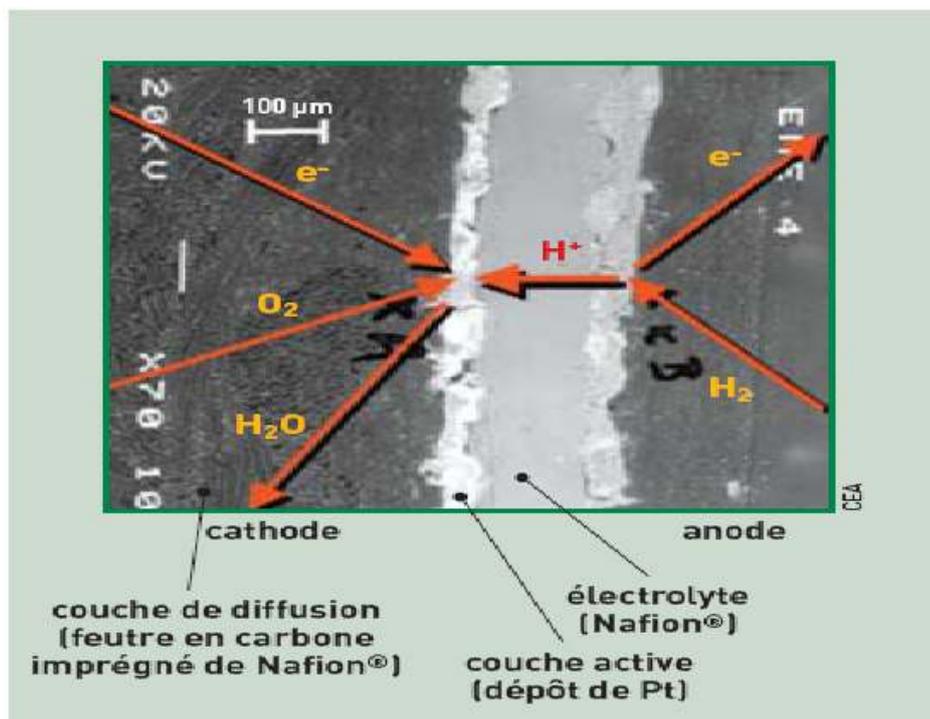


Figure 2.8 : Profil de la MEA (électrolyte, anode et cathode) et GDL [44]

Un catalyseur à base de platine est intégré entre membrane et électrodes. Le catalyseur améliore la réaction chimique en fournissant les sites de réaction mais n'est pas consommé dans le procédé. Le platine est typiquement utilisé en raison de sa haute activité, sa stabilité et sa conductivité électrique.

La membrane d'électrolyte est très mince, son épaisseur varie de 50 à 200 microns, dans le but de conduire les protons de l'anode vers la cathode tout en étant un excellent isolant des électrons. Son épaisseur est issue d'un compromis entre le gain en performance et une

Chapitre 2 : La pile à combustible

Certaine épaisseur permettant de séparer les gaz hydrogène et oxygène, sans quoi, les deux demi-réactions d'oxydoréduction seraient alors localisées au même endroit et aucun électron ne circulerait par le circuit externe.

Enfin, la membrane très mince et fragile doit tenir mécaniquement car étant au cœur de la pile, son endommagement peut diminuer la durée de vie des piles. D'ailleurs dans un empilement de la pile, assemblé en série électrique, un dysfonctionnement d'un composant d'une cellule peut conduire aux dysfonctionnements de tout l'empilement de la pile.

2.4.4.2 Couches de diffusion gazeuse (GDL) :

la GDL s'est imprégnée du MEA, pour fournir une plus grande interface possible et jouer un triple transport des gaz réactifs, des électrons et de l'eau produite sur toute la surface de l'électrode.

Cette couche conductrice et poreuse est classiquement en tissu, mousse, hydrophobe (non mouillable) et non-corrosive. Les couches poreuses sont là d'une part pour assurer une répartition uniforme des gaz de canaux sur l'ensemble des électrodes, d'autre part, pour évacuer l'eau produite à la cathode durant la réaction électrochimique. Des particules hydrophobes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont ajoutées aux couches poreuses, afin d'éviter l'accumulation d'eau durant la réaction électrochimique. [45].

2.4.4.3 Plaques bipolaires (BPP) :

Les plaques bipolaires sont comme une frontière entre deux cellules de la pile et interviennent dans leur tenue mécanique. Elles constituent 80% du poids d'un empilement de la pile. L'utilisation des plaques nécessite un usinage de petits canaux et de petits dents alternés à la surface des plaques bipolaires afin d'approvisionner les gaz et de transférer les électrons. Les plaques peuvent prendre des formes diverses et variées. On trouve ainsi les configurations parallèles, serpentins, parallèle-serpentins, grille, etc. comme indiqué dans la figure 2.9.



Figure 2.9: Profils des plaques bipolaires commerciales [46]

Chapitre 2 : La pile à combustible

Elles ont plusieurs rôles comme :

- l’approvisionnement des gaz (hydrogène et oxygène) à travers les microcanaux sur les interfaces réactives,
- la tenue mécanique des cellules élémentaires,
- la conductivité des électrons à travers les microdents de l’anode d’une cellule à la cathode de la cellule suivante,
- évacuer les gaz non consommés et l’eau produite par la réaction électrochimique.

La plupart des plaques bipolaires sont généralement réalisées dans un matériau à base de carbone (graphite). La structure graphite a une masse volumique de 2g/cm. Les plaques bipolaires doivent être minces avec des zones de contacts uniformes avec les GDL réduire la résistance de contact électrique et thermique. Sans diminuer la performance des piles, il est intéressant de minimiser l’épaisseur de la BPP pour abaisser le volume, le poids et le coût de la procédure de fabrication [36]. Dans une cellule unitaire, la tenue mécanique est réalisée en serrant les MEA, GDL et BPP ensemble, en créant des zones de contact permettant la conductivité du courant électrique par les interfaces, en particulier, entre la GDL et les petits dents de la BPP. La configuration des dents est donc un paramètre important pour la performance de la PAC. Les canaux sont significatifs pour l’alimentation des gaz réactifs et les dents de la BPP en contact avec la GDL déterminent la conductivité des électrons produits.

2.4.4 Joints d’étanchéité :

La parfaite étanchéité est une condition indispensable pour le bon fonctionnement de la pile à combustible. Des joints d’étanchéité doivent être interposés périphériquement entre les BPPs pour éviter toute perte de fluides possible. En effet, la perte des gaz peut réduire la puissance de la pile et la rencontre directe de l’oxygène et l’hydrogène conduit à une explosion dans la pile [47-48]. Les joints d’étanchéité correspondent à la taille de la BPP et sont conçus avec une dimension intérieure de la taille de la GDL. L’épaisseur des joints doit correspondre aux épaisseurs de MEA et GDL comme indiqué dans la figure 2.10.

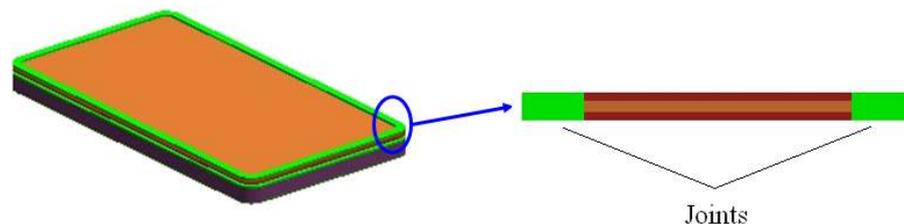


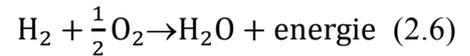
Figure 2.10 : Schéma de la localisation des joints dans une cellule de la PAC

Chapitre 2 : La pile à combustible

2.5 Aspect théorique

Nous allons maintenant nous intéresser au fonctionnement de la pile d'un point de vue électrique et thermodynamique. Cette étude est valable pour tous les types de pile à combustible.

L'énergie obtenue par la pile à combustible vient de l'énergie thermodynamique apparue pendant les réactions électrochimiques à l'intérieur de la cellule. Fondamentalement, cette énergie vient de la réaction exothermique de composition de l'eau de H₂ et de O₂ [49], cette dernière est :



Cette énergie s'appelle l'enthalpie de formation $\Delta H = -285.84 \text{ kJ/mol}$ [49] (désigné sous le nom d'une valeur calorifique plus élevée (higher heating value HHV) quand l'eau est en forme liquide), qui peut être divisée en énergie thermique, représentée par $\Delta S \text{ kJ/mol.K}$ d'entropie particulière, multiplié par la température absolue de fonctionnement T , et le travail utile appelé Gibbs $\Delta G \text{ kJ/mol}$ d'énergie libre, qui peut être extrait en tant qu'énergie électrique, mais ΔG est limité par la deuxième loi de thermodynamique. Ainsi, toute l'énergie est : [49]

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (2.7)$$

Là où ΔG est le travail électrique qui est défini comme charge électrique Q [coulombs] à travers le potentiel électrique E [V] :

$$\Delta G = -Q \cdot E \quad (2.8)$$

Là où Q est le nombre des électrons 'moles n ' (qui ont relâché des réactions d'électrode d'anode $n=2$), multipliées par la charge d'électron (constant de faraday $F=96485 \text{ coulombs}$), puis ΔG défini comme suivent :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (2.9)$$

Les valeurs du ΔG , du ΔH , et du ΔS sont négatives parce que la réaction est exothermique (donne l'énergie). Ainsi, le potentiel donné par la pile à combustible peut être prévu comme suivent :

$$E = -\Delta G/n \cdot F = -(\Delta H - T \cdot \Delta S) / n \cdot F \quad (2.10)$$

Cette valeur doit être adaptée pour obtenir les effets des changements de la température de fonctionnement, et des pressions partielles des réactifs et des produits de sa valeur de référence ($T_{\text{ref}}=25, P_{\text{ref}}=1 \text{ atm}$). L'effet de changer la température sur le potentiel est prévu en considérant ΔH et ΔS sont constant comme suivent [49].

$$\Delta E = \frac{\Delta S}{n \cdot F} (T - T_{\text{ref}}) \quad (2.11)$$

Il peut voir qu'en augmentant la température le potentiel va diminuer parce que $\Delta S = -164 \text{ J/mol.K}$ est négatif.

Chapitre 2 : La pile à combustible

Maintenant les changements des pressions partielles affectent ΔG , qui est fonction du volume spécifique V [m³/mol] et au changement de pression (comme $G=V.dP$), et l'équation finale qui représente ce rapport (selon la loi de gaz d'univers $V=R.T/P$) est [49] :

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{R.T}{n.F} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^1}{P_{H_2O}^1}\right) \quad (2.12)$$

Là où $\Delta G^0 = -237.17$ kJ/mol sont énergie libre de Gibbs en condition normal et la constante de gaz $R = 8.3143$ J/mol.K Cette équation suppose que la cellule travaille à H_2 pur avec de la pression P_{H_2} comme essence, et O_2 pur avec de la pression P_{O_2} comme oxydant, et en sachant que pour former une mole de l'eau avec de la pression P_{H_2O} (le produit), nous avons besoin d'une mole de H_2 et de demi mole d' O_2 (les réactifs). Ainsi, le potentiel électrique de la cellule est donné par [50].

$$E = -\frac{\Delta G^0}{n.F} + \frac{\Delta S}{n.F} (T - T_{ref}) + \frac{R.T}{n.F} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^1}{P_{H_2O}^1}\right) \quad (2.13)$$

$$E = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \cdot 10^{-5} \times T \times \ln\left(\frac{P_{O_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^1}{P_{H_2O}^1}\right) \quad (2.14)$$

Ceci s'appelle l'équation de Nerst, Cette valeur est la tension maximum que la cellule peut donner mais il y a des pertes, qui peuvent être divisés en quatre types :

2.5.1 La perte d'activation :

Cette perte est considérée comme étincelle d'allumage qui doit être donnée pour commencer les réactions. Elle dépend de la température, des pressions partielles, et du catalyseur utilisé sur les électrodes, et elle est donnée par une équation semi empirique [51] :

$$L_{act} = -[\xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(i_{FC})] \quad (2.15)$$

Là où :

ξ_i Sont des coefficients paramétriques

i_{FC} est le courant de cellules

C_{O_2} est la concentration d'oxygène mol/cm³ sur la surface adjacente catalytique qui égale :

$$C_{O_2} = P_{O_2} / (5.08 \cdot 10^6 \cdot \exp(-498/T)) \quad (2.16)$$

Chapitre 2 : La pile à combustible

2.5.2 La perte ohmique :

Cette perte représente la résistance de la membrane (qui est affectée par le niveau de l'hydratation de membrane), et la résistance des raccordements entre les électrodes et la surface adjacente avec la membrane d'un côté et avec le circuit externe de l'autre côté. Ainsi, cette perte est donnée par [52] :

$$L_{ohm} = i_{FC} \times (R_m + R_c) \quad (2.17)$$

Là où :

R_c Est la partie continue de la résistance des cellules

R_m Dépend de la température et d'un paramètre Ψ qui représente le niveau d'hydratation de membrane (prend la valeur 14 si la membrane est entièrement hydratée et 23 si la membrane est au-dessus de saturer) et R_m est donné par :

$$R_m = \frac{\rho_m \times l}{A} \quad (2.18)$$

Là où :

l : Est l'épaisseur de la membrane

A : Surface active de cellule cm^2

ρ_m : La résistance particulière de membrane $\Omega \cdot cm$ qui est :

$$\rho_m = \frac{181.6 \times [1 + 0.03 \times (\frac{i_{FC}}{A}) + 0.062 \times (\frac{T}{303})^2 (\frac{i_{FC}}{A})^{2.5}]}{([\Psi - 0.634 - 3(\frac{i_{FC}}{A})] \times \exp[\frac{4.18 \times (T - 303)}{T}])} \quad (2.19)$$

2.5.3 La perte de concentration :

Ce s'appelle également la perte de moyen de transport de masse, qui représente la limite du transfert de masse de réactifs. Bien que, l'approvisionnement des réactifs à des régimes plus élevés donne davantage la densité de courant de la cellule, il y a des limites pour ces régimes et au-delà d'eux les réactifs ne peuvent pas être employés correctement, et être considérés perdus. Ainsi, cette limite est déterminée par une densité de courant limiteuse i_L , qui est la densité de courant maximum qui peut être conduite par la cellule, et c'est environ $1500 mA/cm^2$. Ainsi, cette perte est donnée par [53] :

$$L_{conc} = -B \cdot \ln(1 - \frac{i}{i_L}) \quad (2.20)$$

i : La densité de courant conduite par la cellule mA/cm^2 . Cette perte est trop petite à la densité de courant inférieure, et elle peut être même négligée.

Chapitre 2 : La pile à combustible

2.5.4 La croix au-dessus de la perte :

Cette perte vient de l'hydrogène et des électrons de croisement au-dessus de la membrane (qui devrait résister), sans effectuer n'importe quel travail utile. L'effet de ceci perdu peut être considéré en ajoutant la densité de courant i_L à la densité de courant dans les dernières équations de pertes. Cependant i_L est souvent négligé, en raison de sa petite valeur.[54]

Maintenant, nous pouvons obtenir l'équation qui définit la tension de pile à combustible comme :[55]

$$V_{FC} = E - L_{act} - L_{ohm} - L_{conc} \quad (2.21)$$

2.5.5 Modèle de PEMFC :

En employant les équations (2.14) (2.15) (2.17) (2.120) (2.21), et en écrivant un programme en utilisons MATLAB, nous pouvons tracer la courbe de polarisation (VI courbe), et la courbe de densité de puissance (courbe de pi) de la cellule, après avoir utilisé les paramètres du Tableau 2.2. Les résultats sont respectivement présentés dans les figures (2.11) et (2.12).

Tableau 2.2 : Les paramètres Du FC[57]

paramètre	valeurs	paramètre	valeurs
T	343 K	B	0.016
A	50.6cm ²	ξ_1	-0.948
I	178 μ m(nafion 117)	ξ_2	$0.00286+0.0002.\ln(A)+4.38*10^{-5}.\ln(C_{H_2})$
P _{H2}	1atm	ξ_3	$7.6 \cdot 10^{-3}$
P _{O2}	1atm	ξ_4	$-1.93 \cdot 10^{-4}$
P _{H2O}	1atm	Ψ	23
R _c	0.0003 Ω	i_l	1500 mA/cm ²

Chapitre 2 : La pile à combustible

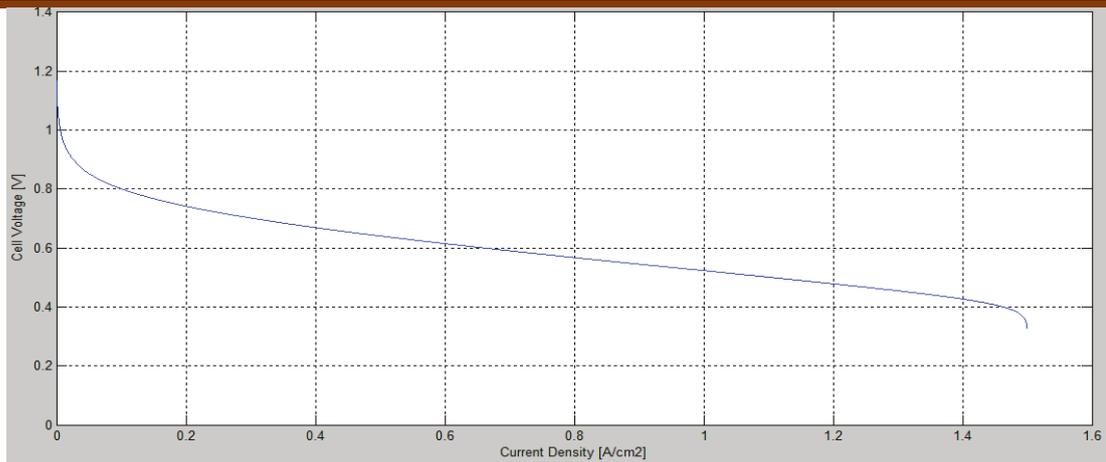


Figure 2.11 : Courbe de polarisation de la pile à combustible de PEM

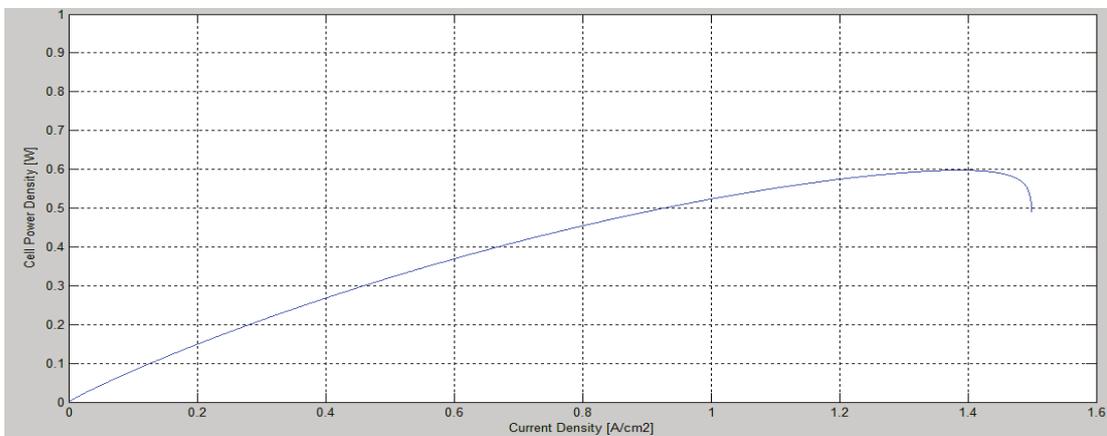
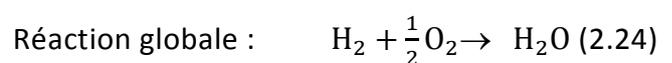
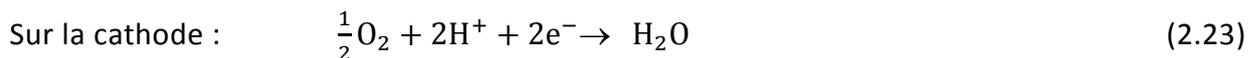


Figure 2.12 : courbe de densité de puissance de la pile à combustible PEM

De ces figures, il est évident qu'il y ait un point où la cellule donne sa densité de puissance maximale, elle est obtenue pour 1.4 A/cm^2 par la cellule, et de 0.43 V comme montre la figure 2.11

2.5.6 Les débits des réactifs et du produit :

Les réactions qui se produisent sur les électrodes et la réaction globale sont [56] :



Chapitre 2 : La pile à combustible

De la réaction globale, pour former une mole de l'eau, une mole de H_2 et demi de mole de O_2 sont nécessaires, en plus du mouvement de deux électrons. Ainsi, pour le système de la cellule de la pile à combustible (avec la puissance P , se compose des cellules de N que chaque cellule donne le potentiel V_{FC} et le courant I), la cadence de fabrication de l'eau égale le régime d'utilisation de H_2 , qui égale alternativement deux fois le régime d'utilisation de l' O_2 comme suit [57] :

$$\begin{aligned}U_{O_2} &= N \cdot I / 4F = p / (4 \cdot F \cdot V_{FC}) [\text{Mol/s}] \\ &= 8.2914 \cdot 10^{-8} \cdot (P/V_{FC}) \text{ [Kg/s]} \quad (2.24)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}U_{H_2} &= N \cdot \frac{I}{2F} = p / (2 \cdot F \cdot V_{FC}) [\text{Mol/s}] \\ &= 1.036 \cdot 10^{-8} \cdot (p/V_{FC}) [\text{Kg/s}] \quad (2.25)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P_{H_2O} &= N \cdot I / 2F = P / (2 \cdot F \cdot V_{FC}) [\text{Mol/s}] \\ &= 9.328 \cdot 10^{-8} \cdot (P/V_{FC}) [\text{Kg/s}] \quad (2.26)\end{aligned}$$

Chapitre3 : L'Electrolyseur de l'eau

3.1. Introduction :

L'électrolyse de l'eau est effectuée depuis plus de 100 ans mais son marché reste faible et stable, avec les crises pétrolières de 1975 et 1985 des programmes ont été lancés pour le développement d'une nouvelle technologie d'électrolyse. Environ 4% de l'hydrogène gazeux produit dans le monde est produit par électrolyse, et habituellement utilisé sur place. Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté.

Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables. Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec les besoins des industriels et des individus.[57]

3.2. Historique :

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. La première électrolyse (électrolyse de l'eau) a été réalisée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1842), quelques jours après l'invention de la première pile électrique (publication soumise le 20 mars 1800 dans une lettre en français au président de la Royal Society, Joseph Banks) par Alessandro Volta et grâce à celle-ci. L'électrolyse peut être menée à des fins : Préparatifs, elle permet de réaliser des oxydations et des réductions, par conséquent elle modifie la nature des espèces dissoutes (changement du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique), Séparatives, elle Effectue une séparation par électrolyse consiste à éliminer une espèce dissoute sous forme d'un solide déposé sur l'électrode ou le faire dégager sous forme de gaz. Les conditions opératoires et le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt et son Adhérence et Analytiques, Dans ce dernier cas, soit on mesure la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réaction électrochimique, soit on mesure un dépôt sur l'électrode. On opère le plus souvent à potentiel ou à intensité constante. Un avantage de cette méthode est que l'on maîtrise parfaitement les conditions opératoires

3.3. Principe général de l'électrolyse de l'eau :

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Le principe des électrolyseurs est presque identique à la pile à combustible, mais la réaction est de la manière opposée. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide.[57]

3.4. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS :

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

3.4.1. Electrolyse alcaline :

L'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé dans l'industrie et est donc mature. Les électrolyseurs se présentent en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm³/h d'hydrogène), utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité ionique supérieure à niveaux de température équivalents, et de meilleur contrôle des impuretés chlorures et sulfates [59].

Le principe de ce type d'électrolyse est représenté sur la figure 3.1 :

L'eau est dissociée en hydrogène et oxygène, il est nécessaire d'apporter de l'énergie électrique. Puisque l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole, cela correspond à un potentiel théorique de 1.481V à 25°C, mais en pratique on a plutôt des potentiels entre 1.7 à 2.3V.

Les réactions sur les électrodes sont les suivantes :

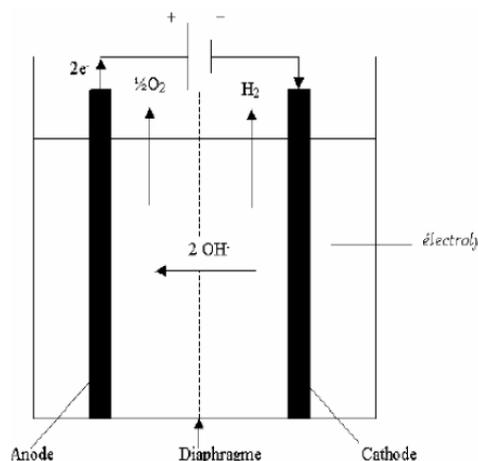
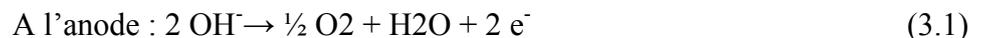


Figure 3.1 : Principe de l'électrolyseur alcaline[58].

3.4.1.1 Les matériaux :

a) Cathodes :

La protection cathodique et le milieu basique limitent les problèmes de corrosion de la cathode. Ainsi, le **fer** (acier doux) se trouve dans une de ses zones de passivité et peut être employé jusqu'à 100 °C. La recherche d'une surtension cathodique plus faible conduit à activer la cathode par formation d'un dépôt de surface à action catalytique [59]:

Chapitre 3 : L'Électrolyseur de l'eau

- le **nickel-soufre** continue à être employé sur certains appareils industriels (Norsk-Hydro) cette activation ne supporte pas une température de fonctionnement supérieure à 80-90 °C.
- l'**alliage nickel-zinc** est employé par Bamag.

b) Anodes :

Les anodes sont constituées d'acier nickelé pour une température de fonctionnement inférieure à 90 °C, et de nickel massif au-delà. Le dépôt catalytique de nickel-soufre employé par Norsk-Hydro jusqu'à 80 °C, les oxydes mixtes semi-conducteurs font l'objet d'un développement récent pour les températures supérieures à 100 °C.

c) Diaphragmes :

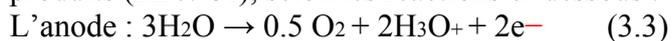
Membrane poreuse disposée entre l'anode et la cathode, le diaphragme sépare les bulles d'hydrogène des bulles d'oxygène en permettant le passage des ions. Le diamètre moyen des pores demeure de préférence inférieur à 1 µm. Il est nécessairement constitué d'un matériau hydrophile. Un matériau conducteur (nickel fritté, toile métallique) peut être utilisé sous réserve que la chute ohmique inhérente au passage du courant entre ses deux faces demeure inférieure à 1,23 V de façon à éviter une électrolyse secondaire sur chaque face.

On peut utiliser une feuille de nickel de faible épaisseur (0,1 mm) munie de trous carrés (2 000 trous/m²). Ces diaphragmes doivent être isolés des électrodes par des entretoises (grillages isolants par exemple) afin d'éviter le court-circuit internes créés par des déformations sous l'effet de variations de pression instantanées. Afin d'éviter ces problèmes d'isolation, on emploie de préférence des matériaux isolants. Le matériau le plus utilisé est l'**amiante blanc** (Variété chrysolite) sous forme de carton (Lurgi) ou de toile (SRTI, Bamag) dont la température maximale d'emploi fut longtemps limitée à 90 °C. En évite le renouvellement des électrolytes pour limiter la corrosion de ce dernier. L'amiante lié aujourd'hui aux problèmes de cancers il est interdit, dans le futur la **zircon**, dont les tests de corrosion en autoclave ont donné satisfaction jusqu'à 200 °C, pourrait sans doute convenir si le coût des tissus baissait mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé.

Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel, sous formes d'oxydes.

3.4.2. Electrolyse PEM (Proton Exchange Membrane) :

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H₃O⁺) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H₂ et O₂), selon les réactions ci-dessous :



L'électrolyse acide se distingue de la précédente par un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de protons (Figure 3.2). Les avantages de cette technologie sont l'absence d'électrolyte liquide, la compacité, la simplicité de fabrication, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion, des performances sensiblement supérieures et une moindre influence de la variation des conditions d'entrée (intéressant pour les sources renouvelables intermittentes).

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

Depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines (usines à oxygène à bord des sous-marins nucléaires américains et britanniques) et spatiales (pour la génération d'oxygène dans les compartiments vie). Ce type d'électrolyseur est particulièrement adapté au couplage à une source d'énergie renouvelable car il supporte, mieux que l'électrolyse alcaline [60],

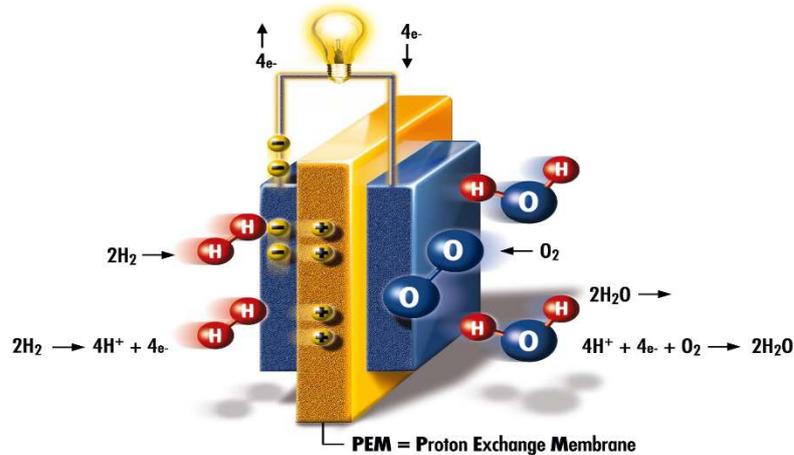


Figure 3.2 – L'électrolyse PEM

La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer. Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite Nafion commercialisée par Dupont de Nemours. De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution au Nafion en raison de son prix élevé

3.4.2.1 Les matériaux :

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir). La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur. L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane Nafion composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (SO_3H). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique [60] :



3.4.3. Electrolyse à haute température (PCFC ou SOEC) :

Cette technologie est directement issue des développements de la pile à combustible de type PCFC ou SOFC (Figure 3.3), fonctionnant respectivement dans les gammes $400 - 600^\circ C$ et $650 - 1000^\circ C$. D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique [61].

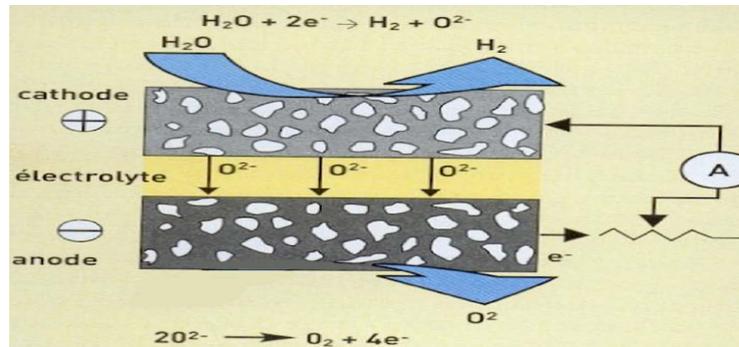


Figure 3.3 – L'électrolyse SOECs

Une technologie complémentaire est en cours de développement : il s'agit du couplage des deux fonctions d'électrolyse et de pile à combustible au sein d'un même appareillage.

Tableau 3.1 : Différents types de technologies d'électrolyseur

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

3.5. Structures des électrolyseurs d'eau :

Nous pouvons aussi distinguer les électrolyseurs d'eau selon leurs structures [61]:

3.5.1. Electrolyseurs à structure parallèle avec plaques monopolaires :

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient de plaques monopolaires. Comme le montre la Figure 3.4 chaque anode est connectée au pôle positif de l'alimentation électrique et chaque cathode au pôle négatif, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle.

3.5.2. Electrolyseurs à structure série avec plaques bipolaires :

Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre : les plaques bipolaires. Les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en série (schéma type *Figure 3.4*). La conduction électrique s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique.

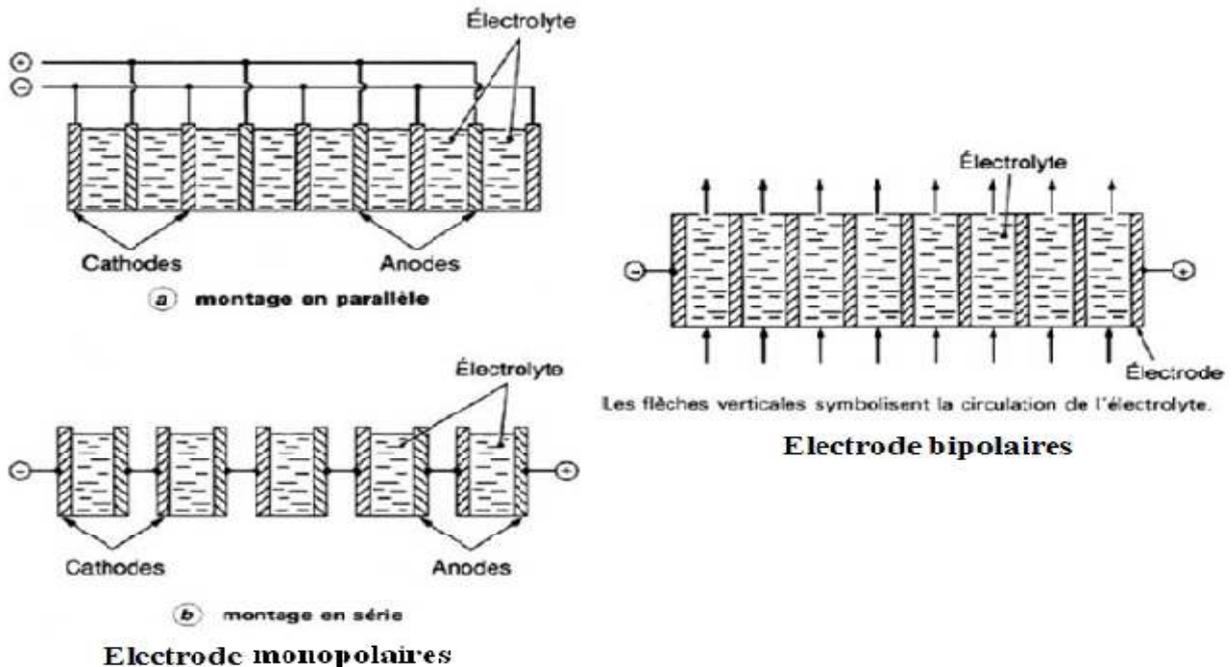


Fig.3.4 Les techniques bipolaire et monopolaire.

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

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

3.6. Comparaison entre Electrolyseurs Alcalins et PEM :

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

- Plus propres pour l'environnement (notamment en ce qui concerne l'électrolyte);

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

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

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

La plupart des développements sur les piles à combustible PEM (membrane, électrodes, plaques bipolaires et catalyseur...) peuvent être appliqués au développement d'électrolyseurs.

Les technologies Alcaline (électrolyte liquide) et PEM sont actuellement les seules proposées sur le marché. Dans le tableau suivant (*Tableau I- 4*), sont répertoriées leurs principales différences et caractéristiques en termes de mise en oeuvre à savoir : structure, échelle de Production, prix, fiabilité et sécurité :

Tableau 3.2 : Comparaison des technologies Alcaline et PEM

Critère	PEM	Alcaline
Structure	<ul style="list-style-type: none"> - Densité de courant élevée (1 à 2 A/cm²). - Structure compacte. - Autorise des pressions de fonctionnement élevées. - Production de masse facilitée due à la conception simple (réduction significative des coûts plus probable). - Conception plus simple, plus sûre 	<ul style="list-style-type: none"> - Densité de courant faible (<0,4 A/cm²). - Structure peu compacte – difficile à réduire. - Utilisation de matériels et matériaux moins coûteux (mais production de masse plus compliquée à mettre en oeuvre).
Système/prix	<ul style="list-style-type: none"> - Pression de l'oxygène faible réduction des coûts d'installation - Echelle de production de 50 cm³ à 50 Nm³/h de H₂ - Systèmes ultra compacts disponibles 	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité limitée de variation de la production - Des installations de purge d'azote et antidéflagrantes peuvent être exigées

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

	- Utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles (platine) coût élevé	
Fiabilité	Haute fiabilité dans le temps prouvée (utilisation spatiale/ sous-marins) - Fiabilité démontrée par des R&D nombreuses depuis 1980	- Utilisation commerciale à grande échelle éprouvée, robustesse - Contamination potentielle des tuyauteries par le KOH
Pression H2/O2 – aspect sécurité	- Pression différentielle jusqu'à 3000 psi (200bar) démontrée - Purge de l'H2 sûre par l'ouverture de vannes à l'extinction ou en cas de panne d'alim. - Mélange très limité entre l'H2 et l'O2	- faible pression différentielle tolérée Extinction sûre difficile ; des systèmes de contrôle spécifiques et d'énergie de secours sont exigés pour éviter un possible et catastrophique mélange d'H2 et d'O2

3.7. ASPECTS THEORIQUES DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU :

Le principe des électrolyseurs est presque le même que celui des piles à combustible, mais la réaction est inverse. Donc, l'eau est divisée en hydrogène et en oxygène en donnant de l'énergie (la réaction est endothermique) :



Comme en piles à combustible cette énergie est le changement du ΔH d'enthalpie, La tension minimale d'une cellule d'électrolyseur correspond à l'énergie libre (ΔG) nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule suivante : **[62]**

$$E = \Delta G / nF \quad (3.7)$$

Avec : $\Delta H^\circ (298\text{K}) = 286\text{kJ/mol}$ et $\Delta G^\circ (298\text{K}) = 237\text{kJ/mol}$

E : La tension qui doit être appliquée à la cellule d'électrolyseur (EC)

ΔG : énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

ΔH : enthalpie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

3.7.1. Effet de la température sur la tension d'électrolyse :

Des études expérimentales menées sur l'électrolyse montrent que l'ensemble des irréversibilités présentées dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante, diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique.

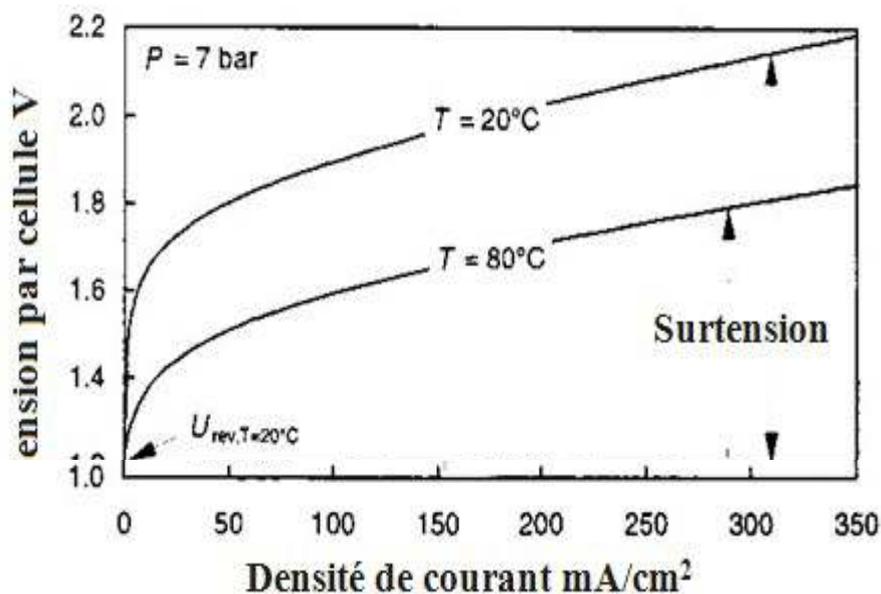


Fig. 3.5. Influence de la température sur la tension.

L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au-delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation.

3.7.2. Effet de la pression sur la tension d'électrolyse :

Bien que pour des raisons thermodynamiques, une augmentation de la pression tende à augmenter la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique, en pratique, l'influence de la pression sur la tension de cellule à densité de courant et température constantes dépend de la technologie de l'électrolyseur [63].

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

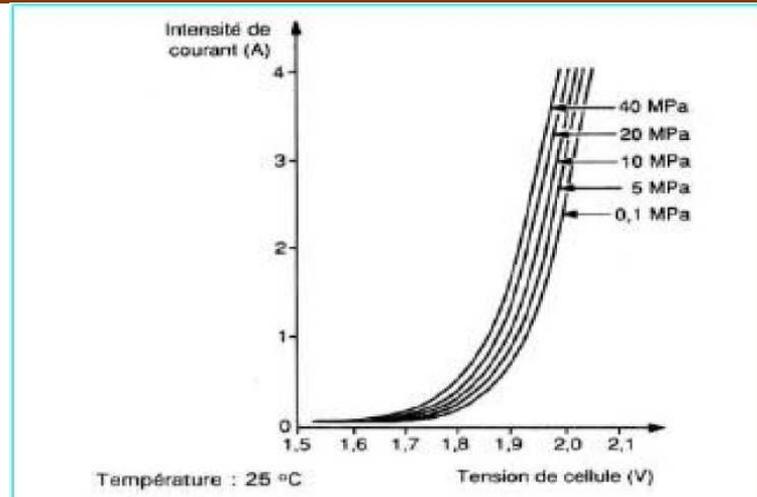


Figure 3.6 : Influence de la pression sur les caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyseur

Comme des piles à combustible, les effets de la température et des pressions partielles doivent être ajoutés, alors le potentiel de la cellule d'électrolyseur serait :

$$E = \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} - \frac{\Delta S}{n \cdot F} (T - T_{ref}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^1}{P_{H_2O}^1} \right) \quad (3.8)$$

Avec : R : constante molaire des gaz (= 8,314 4 J mol⁻¹K⁻¹),

T (K) : température thermodynamique,

F : constante de Faraday (= 96 487 C mol⁻¹)

En considérant que l'énergie requise vient d'une source électrique .

Les valeurs du ΔG , du ΔH , et du ΔS sont positive parce que la réaction est endothermique .

$$E = 1.48 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} \times T \times \ln \left[\frac{p_{H_2} \times p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right] \quad (3.9)$$

Ici de la réaction ,l'eau est le réactif, H₂et O₂ sont les produits. Cette valeur est la tension minimale qui doit être appliquée sur l'électrolyseur, mais il y a des pertes, qui doivent être compensées en soulevant la valeur de tension pour les surmonter et pour commencer à produire l'hydrogène. Les pertes de la cellule de l'électrolyseur sont identiques que a la pile a combustible :

3.8. Les pertes de la cellule d'électrolyseur :

3.8.1. Perte d'activation :

Elle est donnée par équation de Tafel : [64]

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

$$V_{act} = \frac{RT}{\alpha.n.F} \times \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.10)$$

Là où :

-(R.T/α.n.F) est la pente de Tafel,

-α est le coefficient de transfert d'électrons, qui varie entre 0 et 1 et lui est souvent 0.5 pour des réactions électrochimiques,

- i₀ est la densité de courant d'échange où cette perte devient zéro et est donné par 1.08.10⁻⁷.exp10.086.T

3.8.2. Perte ohmique :

En outre, cette perte se produit en raison de la résistance de la membrane, mais cette fois elle est donnée par [65] :

$$V_{ohm} = i \cdot t_{mem} / \sigma_{mem} \quad (3.11)$$

Là où I est la densité de courant et t_{mem} est l'épaisseur de la membrane, σ_{mem} la conductivité de la membrane et est donné par :

$$\sigma_{mem} = (0.005139 \cdot \lambda_{mem} - 0.003260) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (3.12)$$

Là où λ_{mem} représente l'hydratation de la membrane et prend la valeur :

$$\lambda_{mem} = 0.043 + 17.81 \cdot a - 39.85 \cdot a^2 + 36 \cdot a^3 \quad (3.13)$$

La ou a : est l'activité de l'eau de membrane, et dans un électrolyseur de PEM la membrane fonctionne toujours sous l'humidification presque 100%, ainsi a=1.

3.8.3. Perte de concentration :

Elle est donnée par la même équation en piles à combustible [66] :

$$V_{conc} = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (3.14)$$

Mais, ici i_L est la densité de courant maximale qui peut être assurée au cellule de l'électrolyseur, ainsi il reflète la cadence de fabrication maximal permis par l'électrolyseur.

-Maintenant, la tension qui doit être appliquée au EC est [67] :

$$V_{EC} = E + V_{act} + V_{ohm} + V_{con} \quad (3.15)$$

Si on apporte effectivement à l'électrolyseur la chaleur nécessaire à la réaction, la tension minimale de fonctionnement correspond au potentiel réversible thermodynamique et on peut exprimer son rendement voltaïque par [68]:

$$\eta = E_{the} / V_{cellule} \quad (3.16)$$

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

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

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

$$n = (1.48/VEC) \cdot 100\% \quad (3.17)$$

3.9. Modèle de PEMEC :

En utilisant les équations (3.4) (3.5) (3.6) (3.9) (3.10) (3.12), et des valeurs de paramètres de Tableau (3.1), nous pouvons tracer la courbe de polarisation et la courbe de rendement de l'électrolyseur. Les figures 3.7 et 3.8 montrent respectivement la variation de la tension en fonction de la densité du courant et la variation du rendement en fonction de la densité de courant.

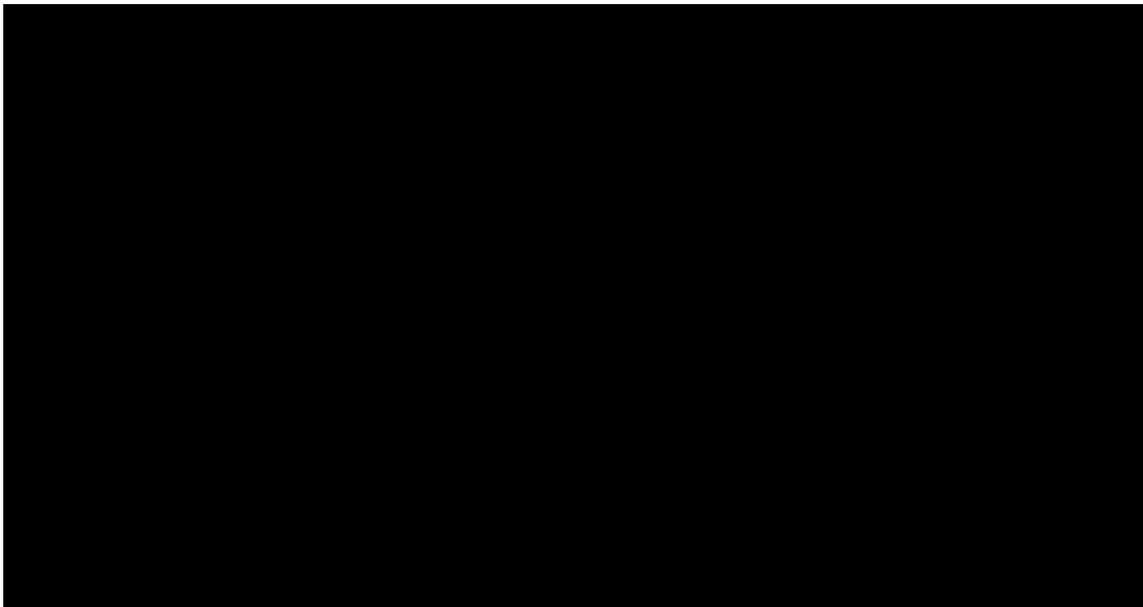


Figure. 3.7. Courbe de polarisation des cellules de l'électrolyseur PEM

Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

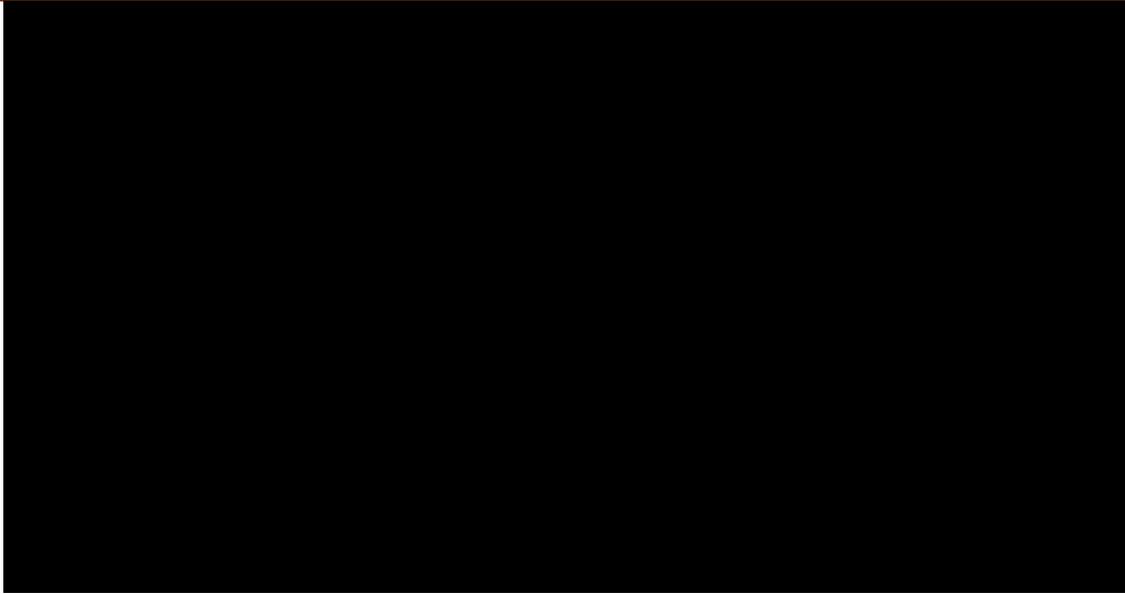


Figure. 3.8. Courbe d'efficacité des cellules de l'électrolyseur PE

Tableau. 3.3. Parameters de EC [69]

paramètre	valeur	paramètre	valeur
T	343k	i_L	2 A/cm ²
a	1	A	100cm ²
P _{H2O}	1atm	n	2
P _{O2}	1atm	t _{mem}	50μm
P _{H2}	1atm	α	0.3

Generalement le rendement de l'électrolyseur en fonctionnement est compris entre 65% et 85% [69] .A partir de la figure 3.8 on constate q'un rendement de 80% et obtenu pour une densité de courant de 0.5 A/cm², lorsque un voltage de 1.85 V est appliqué.

3.10. Les débits des réactifs et du produit :



Chapitre3 :L'Electrolyseur de l'eau

À partir de la réaction globale, en divisant une mole de l'eau, une mole de H₂ et demi de mole d'O₂ sont produits, en plus du mouvement de deux électrons. Ainsi, parce que le système se compose de N cellules, le régime d'utilisation de l'eau égale la cadence de fabrication de H₂ qui est deux fois la cadence de fabrication de l'O₂ comme suit [70] :

$$: \quad U_{H_2O} = P_{H_2} = 2 \cdot P_{O_2} = N \cdot I / 2F = P / (2F \cdot V_{EC}) \text{ [mol/s]} \quad (3.21)$$

$$P_{H_2} = 1.036 \cdot 10^{-8} \cdot (p / V_{EC}) \text{ [Kg/s]} \quad (3.22)$$

$$P_{O_2} = 8.2914 \cdot 10^{-8} \cdot (p / V_{EC}) \text{ [Kg/s]} \quad (3.23)$$

$$U_{H_2O} = 9.328 \cdot 10^{-8} \cdot (p / V_{EC}) \text{ [Kg/s]} \quad (3.24)$$

Chapitre 4 : Photovoltaïque

Chapitre 4 : Photovoltaïque

4.1. Introduction :

Le soleil est une source énergétique quasiment illimitée, il pourrait couvrir plusieurs milliers de fois notre consommation globale d'énergie [71]. C'est pourquoi, l'homme cherche depuis longtemps à mettre à profit cette énergie importante et diffusée sur l'ensemble de la planète, il est arrivé à réaliser ce but par le moyen dit cellule photovoltaïque [PV]. Le nom Photovoltaïque vient du Grec, il est composé de deux parties :

Photos : Lumière.

Volt : Unité de tension électrique, du nom Alessandro Volta.

Ce phénomène fut découvert au 19ème siècle par le physicien Alexandre Edmond Becquerel. La première cellule photovoltaïque fut développée début 1954 pour l'alimentation en énergie des satellites. Depuis 1958, les cellules photovoltaïques alimentent seulement le système énergétique des satellites jusqu'à ses premières applications terrestres au début des années 70. Le photovoltaïque fut utiliser pour l'alimentation en énergie de petites maisons isolées et d'équipements de télécommunications [72].

Aujourd'hui, grâce à sa fiabilité et à son concept respectueux de l'environnement, le photovoltaïque prend une place prépondérante. Pour comprendre ce phénomène, nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions de base sur le rayonnement solaire et les propriétés des semi-conducteurs ; matériaux de base des cellules photovoltaïques. Une fois ces rappels théoriques sont faits, il nous sera facile d'expliquer le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

4.2. Potentiel solaire :

4.2.1. Potentiel solaire extraterrestre :

4.2.1.1. Rayonnement solaire extraterrestre :

Pour comprendre le comportement du rayonnement du soleil, les caractéristiques du corps noir devrait être vues brièvement. Le " corps noir " est à la fois un absorbeur et un émetteur de

Chapitre 4 : Photovoltaïque

rayonnement électromagnétique avec 100 % d'efficacité à toutes les longueurs d'ondes. La distribution théorique des longueurs d'onde du rayonnement du corps noir est mathématiquement décrite par l'équation de Planck comme suite : [73]

$$E_{\lambda} = \frac{A\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{B}{\lambda T}\right) - 1} \quad (4.1)$$

$B = 14.39 \times 10^{-3} \text{ m.K}$;

λ : Longueur d'onde en mètre ;

T : Température absolue en °K.

L'ensoleillement, qui représente le flux d'énergie émis par unité de temps et par unité de Surface du soleil, exprimée en W/m² est donné par la loi de Stefan-Boltzmann [74] :

$$E_s = \sigma T^4 \quad (4.2)$$

Où $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ w/m}^2\text{k}^4$ est la constante de Stefan-Boltzmann ;

T est la température absolue du corps noir.

L'ensoleillement reçu en dehors de l'atmosphère terrestre, nommée la constante solaire, peut être approximativement dérivée selon l'expression (4.3), si on suppose que le soleil est un corps noir [73] :

$$E_s A_s = E_0 A_{0T} \quad (4.3)$$

Avec

E_s : Eclairage de la surface du soleil ;

E_0 : Eclairage en dehors de l'atmosphère terrestre, appelé constante solaire ;

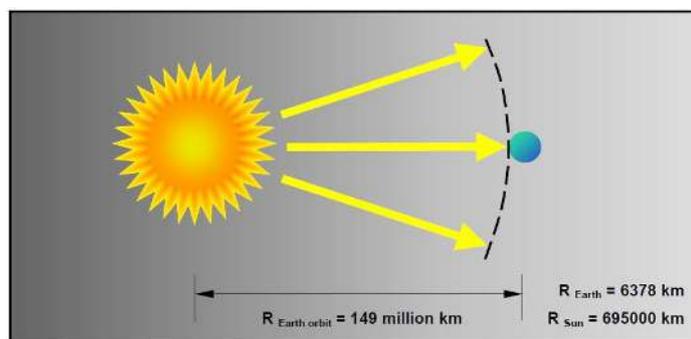
A_s : Surface du soleil ;

A_{0T} : Surface de la sphère dont le rayon est l'orbite de la terre/soleil ;

La figure (4.1) montre la géométrie schématique des rapports terre-soleil. En substituant E_s par l'équation (4.2) et T par 5762°K, on obtient : $E_0 = 1360 \text{ W/m}^2$. Puisque l'orbite de la terre R_{OT} n'est pas entièrement constant, E_0 change légèrement tout au long de l'année, on peut déduire que $1300 \text{ W/m}^2 < E_0 < 1390 \text{ W/m}^2$.

Les mesures, par satellite, indiquent que la valeur moyenne de l'année E_0 est de 1367W/m² qui est dans la gamme précédente. En raison de l'orbite elliptique de la terre, l'ensoleillement extraterrestre E_0 sur une surface perpendiculaire au faisceau du soleil dans le jour n de l'année est donné (n variant de 1 à 365 et ce du 01/01 au 31/12 de l'année) par l'équation suivante [75]:

$$E_0(n) = \left(1 + 0.033 \frac{2\pi n}{365}\right) E_0$$



Chapitre 4 : Photovoltaïque

Figure 4-1. Géométrie schématique des rapports terre-soleil[73].

4.2.1.2. Temps solaire vrai (TSV) :

Le temps, en heures, appliqué dans les calculs d'énergie solaire est nommé : le temps solaires vrai, là où le soleil croise le méridien de l'observateur à 12:00. La conversion du temps standard local (TSL) au TSV est faite par l'équation (4.5) :

$$T_{TSV} = T_{TSL} + \frac{12h}{\pi}(\hat{A}_{ref} - \hat{A}) + B_t(n) \quad (4.5)$$

Avec :

\hat{A} est longitude géographique du site ;

\hat{A}_{ref} est longitude de référence du TSL ;

$B_t(n)$, en heures, est un facteur additionnel qui compte pour les perturbations de rotation de la terre, (on peut ajouter jusqu'à 1H) ; il est donné par l'équation (4.6)[76] :

$$B_t(n) = 0.1645 \sin\left(\frac{2\pi(n-81)}{364}\right) - 1255 \cos\left(\frac{2\pi(n-81)}{364}\right) - 0.025 \sin\left(\frac{2\pi(n-81)}{364}\right) \quad (4.6)$$

4.2.1.3. Position du soleil :

La position du soleil sur la sphère céleste est donnée par l'angle d'altitude γ et l'angle d'azimut ψ figure (4.2). Elle dépend de la date, la période du jour, et de la position géographique de l'observateur [75].

La date, en nombre de jours n , détermine l'angle solaire de déclinaison δ de la terre, qui est au point O en radian. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\delta = 23.45 \frac{\pi}{180} \sin\left(2\pi \frac{284+n}{365}\right) \quad (4.7)$$

Le temps de la journée, en heures, est le reflet d'un angle nommé angle horaire du soleil, en radian équivalant à l'heure, qui est donné par l'équation suivante :

$$\omega = (TSV - 12h) \frac{\pi}{12h} \quad (4.8)$$

Chapitre 4 : Photovoltaïque

L'altitude γ et l'azimut ψ à un certain temps et date, à longitude $\hat{\Lambda}$ et à latitude φ , sont alors calculés à partir des équations (4.9) et (4.10) [75]:

$$\sin(\gamma) = \sin(\varphi) \sin(\delta) + \cos(\varphi) \cos(\delta) \cos(\omega) \quad (4.9)$$

$$\cos(\psi) = \sin(\varphi) \sin(\gamma) \sin(\delta) / \cos(\varphi) \cos(\gamma) \quad (4.10)$$

On note que l'azimut solaire ψ est négatif le matin et positif l'après-midi. Pour des positions sur l'hémisphère nordique, l'angle d'altitude γ est positif entre le lever et le coucher du soleil ; tandis que sur l'hémisphère méridional, il est négatif. L'angle de déclinaison δ est défini positif pendant l'été sur l'hémisphère nordique. L'angle de latitude géographique φ est positif sur l'hémisphère nord et négatif sur l'hémisphère sud.

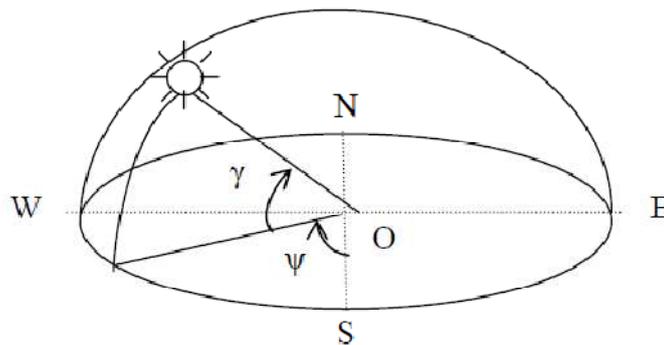


Figure 4-2. La position du soleil observée d'après l'origine O

4.2.1.4. Géométrie d'orientation : collecteur- faisceau du soleil :

La position du soleil vis-à-vis d'un collecteur orienté arbitrairement est déterminée par l'angle d'incidence θ_i du rayon du soleil figure (4.3). Pour le plan d'horizon, l'angle d'incidence est égal à l'angle zénith, équation (4.3) :

$$\cos(\theta_i) = \sin(\gamma) \quad (4.11)$$

Pour un collecteur incliné avec l'angle β et l'azimut α , l'angle d'incidence θ_i est calculé à partir de:

$$\cos(\theta_i) = \sin(\gamma) \cos(\beta) + \cos(\gamma) \sin(\beta) \cos(\alpha - \psi) \quad (4.12)$$

Là où l'angle d'azimut α erre d'est-ouest et zéro pour l'orientation sud. L'ensoleillement extraterrestre E_0 reçue par un collecteur arbitrairement orienté est donnée par l'équation

Chapitre 4 : Photovoltaïque

$$E_{0\alpha\beta} = E_0 \cos(\theta_i) \quad (4.13)$$

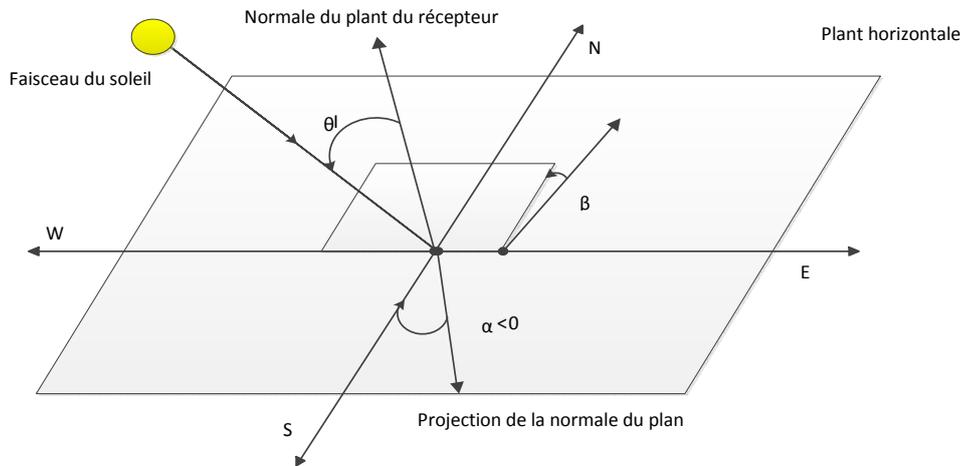


Figure 4-3. Position du soleil observé d'après l'origine O.

4.2.2. Rayonnement solaire :

4.2.2.1. Spectre solaire :

Afin de quantifier l'énergie développée par le générateur photovoltaïque dans une application donnée, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu sur sol. En effet, quatre types de rayonnement ont été répertoriés dans la littérature :

a) Le rayonnement direct :

La conversion du rayonnement direct ED est une question trigonométrique. Le rayonnement direct, sur le plan horizontal, est la différence entre le rayonnement global et le rayonnement diffus.

Le rayonnement direct est converti pour un plan avec un angle d'azimut α et d'inclinaison β selon l'équation suivante :

$$E_{d\alpha\beta} = E_D \frac{\cos(\theta_i)}{\cos(\gamma)} \quad (4.14)$$

Avec γ et θ_i sont donnés selon les équations (4.9) et (4.12).

On note que le paramètre $E_{D\alpha\beta}$ peut être mesuré par un instrument nommé « Pyroheliometer » [73], qui doit être monté sur la monture du générateur PV.

b) Le rayonnement diffus : c'est dû à l'absorption et à la diffusion d'une partie du rayonnement solaire global par l'atmosphère et à sa réflexion par les nuages et les aérosols.

c) Le rayonnement réfléchi ou l'albédo du sol : c'est le rayonnement qui est réfléchi par le sol ou par des objets se trouvant à sa surface. Cet albédo peut être important lorsque le sol est particulièrement réfléchissant (eau, neige, etc....).

Chapitre 4 : Photovoltaïque

d) **Le rayonnement global** : le rayonnement global est subdivisé en rayonnements directs, diffus et réfléti par le sol) [75].

Dans la figure ci-dessous figure (4.4) est schématisé l'ensemble des rayonnements solaires reçu sur une surface terrestre.

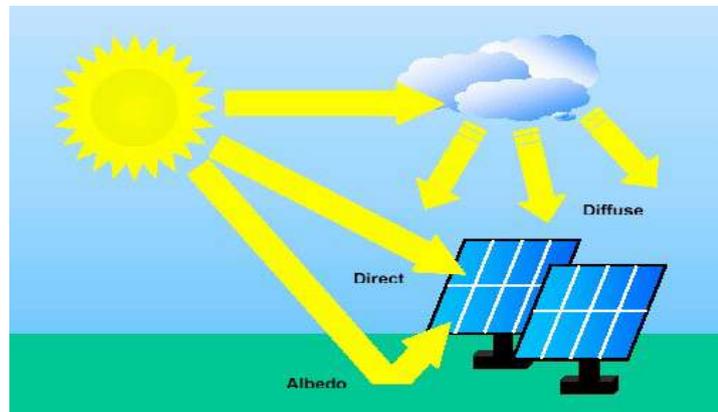


Figure 4-4. Types de rayonnement solaire reçus au sol.

L'intensité du rayonnement solaire reçu sur un plan quelconque à un moment donné est appelée irradiation ou éclaircissement (noté généralement par la lettre G), il s'exprime en watts par mètre carré (W/m^2). La valeur du rayonnement reçu par la surface du module photovoltaïque varie selon la position de ce dernier. Le rayonnement solaire atteint son intensité maximale lorsque le plan du module photovoltaïque est perpendiculaire aux rayons [76]. Dans la figure (4.6) ci-après est illustré l'effet de l'inclinaison des modules photovoltaïques sur l'intensité de l'éclaircissement reçu sur leurs surfaces du levé au couché du soleil.

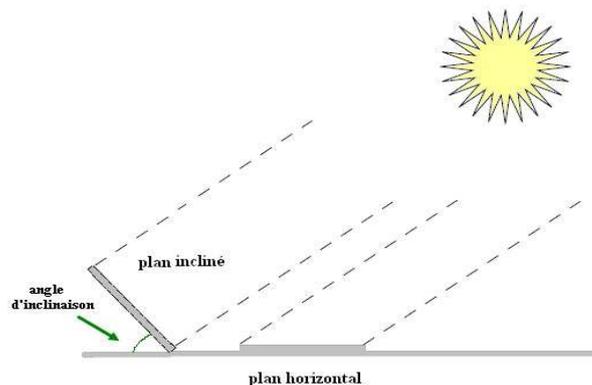
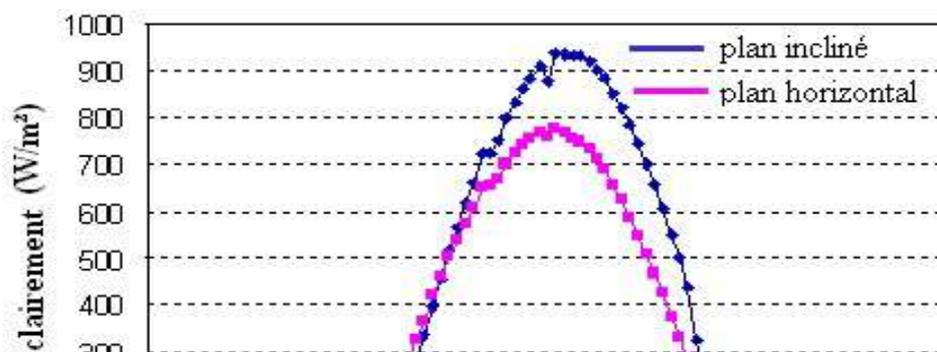


Figure 4-5. Rayonnement solaire capté par un plan horizontal et incliné



Chapitre 4 : Photovoltaïque

Figure 4-6. *Intensité de l'ensoleillement reçu sur un plan horizontal et incliné.*

4.3. Semi-conducteur :

La filière la plus avancée sur le plan technologique et industrielle est la réalisation de cellules à base de silicium. Ce dernier est l'élément semi-conducteur le plus utilisé car il est peu coûteux et il se trouve en très grande quantité sur terre : il constitue 28% de l'écorce terrestre, sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique [77].

4.3.1 La formation de la jonction PN :

Le silicium, comme tous les semi-conducteurs, a une bande de valence pleine et une bande de conduction vide. Mais grâce à un apport énergétique suffisant, il est possible de faire passer des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), d'où la génération d'électrons libres, figure (4.7).

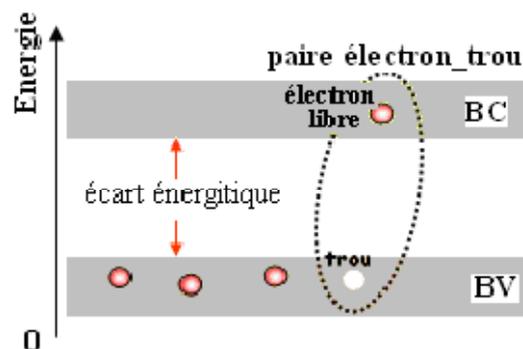


Figure 4-7. *Génération de la paire électron-trou.*

La présence d'électrons libres dans la bande de conduction d'un matériau n'est pas suffisante pour générer un courant : il est nécessaire de créer une différence de potentiel aux bornes du photo-générateur afin d'entraîner les charges positives d'un côté et les charges négatives de l'autre. Cette opération est possible par dopage du Silicium. Une jonction PN est créée par l'assemblage de deux barreaux de Silicium de type N et P. Le composant ainsi créé est appelé diode.

Chapitre 4 : Photovoltaïque

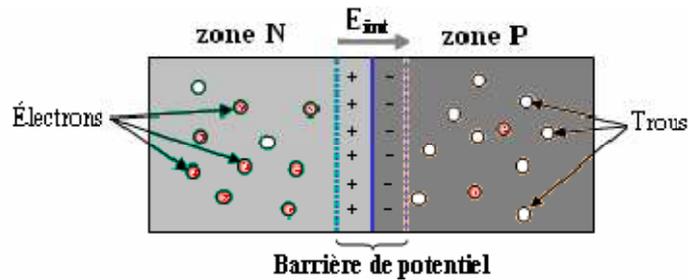


Figure 4-8. La jonction PN.

4.3.2. Le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif semi-conducteur généralement à base silicium. Elle est réalisée à partir de deux couches, une dopée P et l'autre dopée N créant ainsi une jonction PN avec une barrière de potentiel. Lorsque les photons sont absorbés par le semi-conducteur, ils transmettent leur énergie aux atomes de la jonction PN de telle sorte que les électrons de ces atomes se libèrent et créent des électrons (charges N) et des trous (charges P). Ceci crée alors une différence de potentiel entre les deux couches. Cette différence de potentiel est mesurable entre les connexions des bornes positives et négatives de la cellule [76].

La structure d'une cellule photovoltaïque est illustrée dans la figure (4-9) ci-dessous.

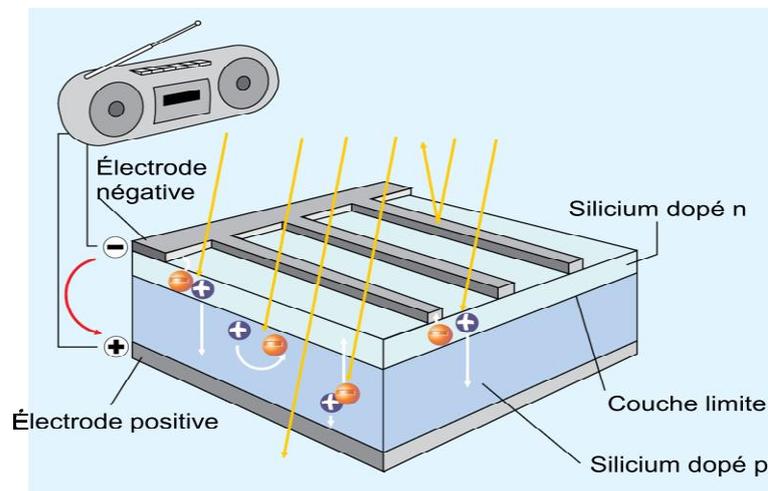


Figure 4-9. Structure d'une cellule photovoltaïque.

4.3.3 Type et rendement des cellules photovoltaïques :

Chapitre 4 : Photovoltaïque

Il existe différents types de cellules solaires (ou cellules photovoltaïques), et chaque type de cellules a un rendement et un coût qui lui est propre. Cependant, quel que soit leur type, leur rendement reste assez faible : de 8 à 23% de l'énergie qu'elles reçoivent.

- Rendement d'une cellule :

Le tableau (4-1) présente les différents types des cellules avec leur rendement

Tableau 4-1. Les différents types des cellules avec leur rendement.

Il existe trois principaux types de cellules à l'heure actuelle [75].

– **Les cellules monocristallines** : Ce sont celles qui ont le meilleur rendement mais aussi celle qui

Technologie de cellules	Rendement en laboratoire	Rendement production
Silicium amorphe (a-Si)	13%	5-9%
Silicium polycristallin (p-Si)	19,8%	11 à 15 %
Silicium monocristallin (m-Si)	24,7%	13 à 17%

ont le coût le plus élevé, du fait d'une fabrication compliquée.

– **Les cellules poly cristallines** : Leur conception étant plus facile, leur coût de fabrication est moins important, cependant leur rendement est plus faible.

- **Les cellules amorphes** : Elles ont un faible rendement, mais ne nécessitent que de très faibles épaisseurs de silicium et ont un coût peu élevé. Elles sont utilisées couramment dans de petits



Figure 4-10. Les images de différents types de la cellule photovoltaïque.

Chapitre 4 : Photovoltaïque

$$n_{STC} = p_m / (E_{STC} * S_{cellule})$$

η_{STC} : Le rendement de la cellule photovoltaïque ;

P_m : La puissance produite par le générateur PV ;

E_{STC} : L'éclairement absorbé par la cellule ;

$S_{cellule}$: La surface de la cellule [m²].

- Ce rendement dépend plusieurs facteurs [78] :
 - Réflexion à la surface.
 - Température de jonction des cellules.
 - Type de matériau utilisé et technique de fabrication.
 - La résistance série et parallèle responsables des pertes par effet Joule.

4.4. Protections classiques d'un générateur photovoltaïque :

Lorsque nous concevons une installation photovoltaïque, nous devons assurer la protection électrique de cette installation afin d'augmenter sa durée de vie en évitant notamment des pannes destructrices liées à l'association des cellules et de leur fonctionnement en cas d'ombrage. Pour cela, deux types de protections sont classiquement utilisés dans les installations actuelles [79] :

- la protection en cas de connexion en parallèle de modules PV pour éviter les courants négatifs dans les GPV (diode anti-retour).
- la protection lors de la mise en série de modules PV permettant de ne pas perdre la totalité de la chaîne (diode by-pass) et éviter les points chauds.

4.5. ASPECTS THEORIQUES DE SYSTEME PV :

Comme mentionné avant, l'électrolyseur a besoin d'énergie électrique, cette énergie pourrait venir du réacteur nucléaire, solaire ou éolien. En cette d'étude le système PV est employé pour assurer l'électrolyseur. Le composant fondamental d'un système PV est la cellule photovoltaïque qui est représentée par source courante et constituée en combinant deux semi-conducteurs enduits pour obtenir une jonction de NA, qui donne le courant en extrayant photons du soleil, et l'emploie pour relâcher des électrons de la jonction, le passage de ces électrons par le circuit externe pour donner l'énergie électrique. Ainsi, le circuit équivalent d'une cellule de PV a pu être décrit comme dans Fig.4.11 : [80]



Figure. 4.11. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

Là où R_s et R_{sh} sont la série et les résistances de shunt respectivement, qui reflètent les pertes à l'intérieur de la cellule et extérieurement avec interconnecte. Le courant produit par la cellule est

Chapitre 4 : Photovoltaïque

donné par [81] :

$$I = I_{LG} - I_{OS} \left[\exp\left(\frac{q}{AKT}(v + I.R_s)\right) - 1 \right] - \frac{v + I.R_s}{R_{SH}} \quad (4.15)$$

là où I le courant conduit par la cellule, courant maximum d'éclairage d' I_{LG} , courant de saturation foncé d' I_{OS} , la charge de l'électron de q, v tension de cellules .1.38*10-23 continuél de k Boltzmann [J/K], T la température du cell.

$$I_{OS} = I_{OR} \left(\frac{T}{T_R}\right)^3 \exp\left[\frac{q.E_{GO}}{AK} \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (4.16)$$

Là où la température de référence 25°C, tension d'écartement de bande 1.1 [ev], facteur d'idéalité de diode, courant de saturation 2.0793*10-6 [A]

$$I_{LG} = [I_{SCR} + K.(T - 25)].C \quad (4.17)$$

Là où I_{SCR} le courant aux conditions normales, C le pouvoir de rayonnement solaire kW/m2, k le coefficient thermique de courant 0.00 17A/K.

4.6. Modèle de cellules de PV :

En basons sur les paramétrée de la cellule PV (tableau (4.12)) et En employant les équations ci-dessus nous pouvons tracer des courbes de PV comme dans la figue 4.12 :

Paramètre	valeur	paramètre	valeur
A	1.6	ISC	4.75A
T	298k	COV	0.6v
TREF	298k	C	1KW/m2
RS	15*10 ⁻³ Ω	RSH	30Ω

Tableau.4.2. le paramètre de cellule PV

Chapitre 4 : Photovoltaïque

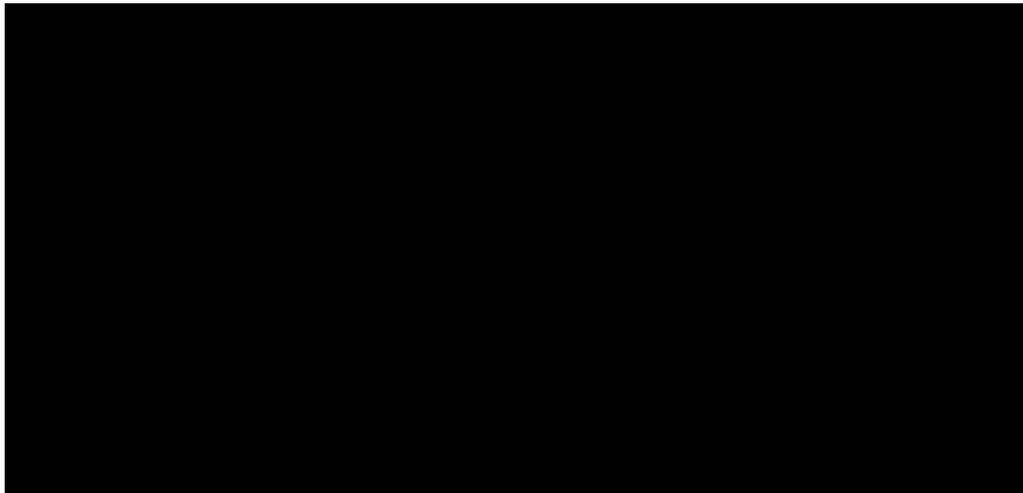


Figure. 4.12. Courbes courant-tension et puissance - Voltage d'une cellule photovoltaïque

Chapitre 5 :

ETUDE DE L'INSTALLATION SOLAIRE DE PRODUCTION D'HYDROGENE

5.1 Le modèle du système entier :

L'installation de production d'hydrogène est composée d'une pile à combustible PEM comme source d'alimentation, électrolyseur de PEM comme producteur d'hydrogène, modules photovoltaïques comme source renouvelable qui assure l'électrolyseur, et réservoir d'hydrogène de puissance choisie pour un fonctionnement de 24 heures par jour (voir figure (5.1)). Dans cette installation le champ photovoltaïque alimente en charge électrique l'électrolyseur, ce dernier produit de l'hydrogène et l'oxygène qui seront stockés et par la suite consommés par la pile à combustible.

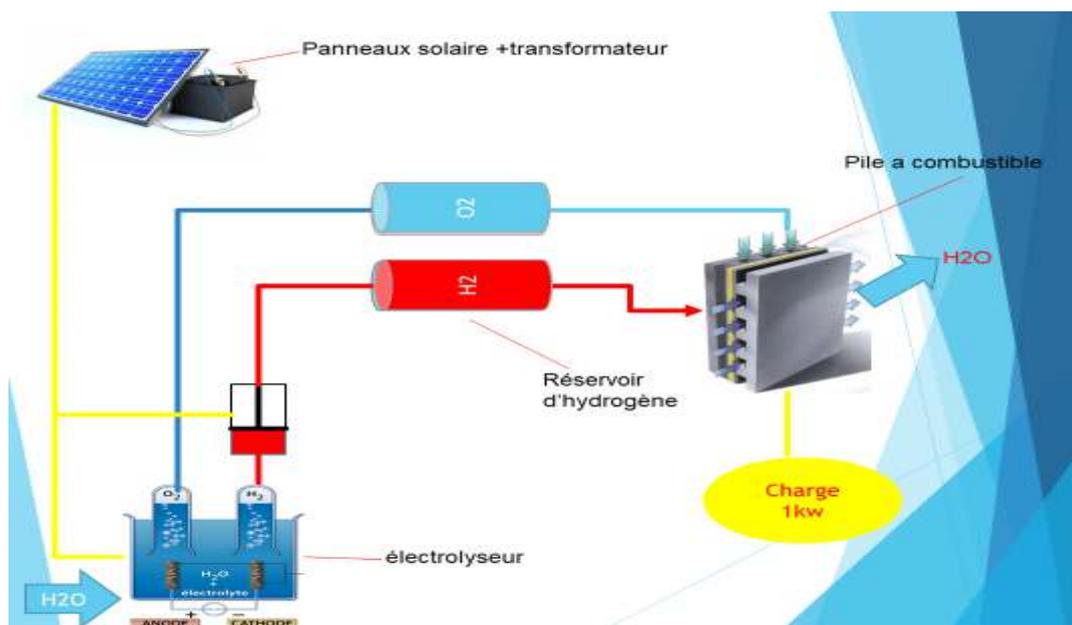


Figure 5-1 : Description du système PV-FC-EC.

Après avoir analysé les sous-systèmes, la valeur de chacun doit être déterminée pour conclure cette étude. D'abord, la détermination de la puissance de système de la pile, en supposant que le système alimente 1kW la charge basse électrique (il fonctionne sans interruption 24 heures sur 24), qui signifie l'énergie exigée de système de la pile est 24kwh/jour.

Maintenant, nous devons déterminer le point de fonctionnement, du modèle de pile a combustible et en considérant les pressions partielles d'une 1 atm de l'hydrogène, de l'eau et de l'oxygène et avec 70°C températures de fonctionnement, la courbe de densité de puissance de la cellule est comme mentionner dans Figure (2.12) donne sa densité de puissance maximal en 1.4 A/cm², et

pourrait être réalisée quand la cellule donne 0.43V comme dans figure (2.11).

5.2. CALCUL ET RESULTATS :

5.2.1. Consommation d'hydrogène par la pile PEMFC :

Maintenant, nous pouvons calculer la quantité d'hydrogène nécessaire à partir d'Équation (5.1) qui égale :([FC] cellule de la pile)

$$U_{H_2} = 1.036 \cdot 10^{-8} \cdot (P_{FC}/V_{FC}) = 1.036 \cdot 10^{-8} \cdot (1000/0.43) \quad (5.1)$$
$$= 2.409 \cdot 10^{-5} [\text{Kg/s}]$$

$$2.409 \cdot 10^{-5} [\text{Kg/s}] \cdot 3600 [\text{s/h}] \cdot 24 [\text{h/day}] = 2.081 [\text{Kg/day}] \quad (5.1)$$

5.2.2. La quantité d'énergie requise par l'électrolyseur :

Après nous devons déterminer la quantité d'énergie requise par l'électrolyseur pour produire cette quantité d'hydrogène. En supposant quela cellule d'électrolyseur [EC] fonctionne avec un rendement de 80%, est réalisé à 0.6 A/cm² et en appliquant 1.85 V. Maintenant, nous pouvons prévoir l'énergie priée par l'électrolyseur pour produire la demande quotidienne de l'hydrogène comme suivants :

$$P_{H_2} = 1.036 \times 10^{-8} \times (E_{EC}/V_{EC}) \quad (5.2)$$

$$2.081 = 1.036 \times 10^{-8} \times (E_{EC}/1.85)$$

$$E_{EC} = 371.607 \times 10^6 [\text{W.s}]$$

$$= 103.224 [\text{KWh}]$$

5.2.3. Estimation du besoin d'électricité :

Cette énergie est assurée par le système photovoltaïque [PV], et pour déterminer la puissance de ce système nous devons savoir les valeurs solaires d'irradiation dans l'emplacement de modèle,

Sachant que la localisation géographique joue un rôle très important pour le dimensionnement d'un système PV, cette influence est due aux différentes caractéristiques climatiques et météorologiques (durée du jour, durée d'insolation, etc.),

pour cela on propose de faire les calculs de dimensionnement en trois sites différents, à savoir, le site Blida, Oran et Adrar. Cela nous permet de déterminer les valeurs moyennes d'irradiations kWh/m² (ou d'heure PSH du soleil de crête) parmi l'année, et déterminer les conditions les plus favorables pour une installation photovoltaïque de production d'hydrogène.

5.2.4. Dimensionnement du système photovoltaïque :

Le dimensionnement du système solaire photovoltaïque a pour but de déterminer la puissance du générateur photovoltaïque et la capacité de batterie associée à installer, à partir des données d'ensoleillement du lieu, et des besoins en énergie électrique

a) Énergie solaire incidente :

L'irradiation mensuelle incidente sur une surface de 1 m² orientée en plein sud est inclinée à la latitude du lieu pour les sites Blida, Oran et Adrar en utilisons [METEONORM version 5.1] est donnée dans le tableau (5.1), avec les coordonnées des sites sont :

Oran 35°41'27" nord , blida 36°28'12" nord et adrar 27°52'27" nord

-Sachant qu'après vérification de plusieurs inclinaisons en utilisant [METEONORM version 5.1] on a trouvé que l'inclinaison la plus favorable est celle de 30°

Tableau5.1 irradiation solaire moyenne anuelle deBlida, Adrar et Oran
[kWh/m2]

site Mois	Blida	Oran	Adrar
janvier	3.192	3.193	5.096
février	4.107	4.928	5.535
mars	4.903	5.290	7.322
Avril	5.733	6.633	6.5
Mai	6.193	6.870	6.774
Juin	6.333	6.533	6.833
Juillet	6.967	6.548	6.612
Aout	6.451	6.645	6.709
septembre	5.9	6.8	6.466
Octobre	4.483	5.354	6.354
Novembre	3.3	4.333	6.666
Décembre	3.387	4.193	4.354
annuel	5.076	5.608	6.273

b) Détermination de la puissance de photovoltaïque :

À partir de la table, nous avons déterminé le rayonnement moyen annuel maximal, qui serait à 30°, et l'irradiation serait 5.076, 5.608 et 6.273 respectivement kWh/m²(PSH). Maintenant, nous pouvons calculer la puissance de modèle PV : site Blida et le même calcul pour les autres sites sont présenté dans le tableau 5.2

$$P_{PV} = E_{EC} / PSH = 103.224 / 5.076$$

$$P_{PV} = 20.335 \text{ [KW]} \quad (5.3)$$

Encore, de la table nous pouvons voir qu'il y a six mois où le rayonnement est plus grand que l'annuel, qui signifie une énergie plus du soleil, aussi plus de production d'hydrogène à partir de l'électrolyseur. Ainsi, nous devons calculer le H₂ excessif en ces mois.

Par exemple avril à 30 jours avec un rayonnement de 5.733 PSH, ainsi l'énergie du système PV est :

$$E_{PV} = 20.335 \times 5.733 = 116.580 \text{ [KWh]}$$

Et la quantité associée de H₂ serait :

$$P_{H_2} = 1.036 \cdot 10^{-8} \cdot (E_{PV} \cdot 1000 \cdot 3600 / V_{EC})$$

Avec ($V_{EC} = 1.85 \text{ v}$)

$$P_{H_2} = 2.350 \text{ [Kg/Day]} \quad (5.4)$$

Ainsi, la différence entre la demande et la production est :

$$2.350 - 2.081 = 0.269 \text{ [Kg]} \quad (5.5)$$

et vers la fin de mois ce serait :

$$0.269 \times 30 = 8.07 \text{ Kg} \quad (5.6)$$

et le même pour chaque mois. Cependant, le reste de l'année la valeur du rayonnement est inférieur à l'annuel, parce que il y aura tellement un manque dans la production H₂ qui serait compensée par l'hydrogène stocké.

Remarque : les calculs pour les site de Adrar et Oran sont présenter dans le tableaux 5.2 ils sont calculer de la même manier que le site de Blida.

Tableau 5.2 la quantité d'hydrogene produit et l'hydrogene stocké

mois	jan	fév	mar	avr	mai	juin	juil	aou	sep	oct	nov	dec	
Nombre de jour	31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31	
PSH	Blida	3.129	4.107	4.903	5.733	6.193	6.333	6.967	6.451	5.9	4.483	3.3	3.387
	Oran	3.193	4.928	5.290	6.633	6.870	6.533	6.348	6.545	6.8	5.354	4.333	4.193
	Adrar	5.096	5.535	7.322	6.5	6.774	6.833	6.612	6.709	6.466	6.354	6.666	4.354
E_{pv} [KWh]	Blida	63.628	83.515	99.702	116.580	125.934	128.781	141.673	131.181	119.976	91.161	67.105	68.874
	Oran	58.770	90.704	97.367	122.086	126.449	120.246	120.522	122.307	125.160	98.545	79.753	77.176
	Adrar	83.854	91.078	120.483	106.957	111.466	112.437	108.800	110.396	106.398	104.555	109.689	71.645
P_{H_2} [Kg/jr]	Blida	1.282	1.683	2.003	2.350	2.538	2.596	2.856	2.644	2.418	1.837	1.352	1.383
	Oran	1.184	1.828	1.962	2.461	2.549	2.424	2.429	2.465	2.523	1.986	1.607	1.555
	Adrar	1.690	1.836	2.428	2.156	2.247	2.266	2.193	2.225	2.144	2.107	2.211	1.444
$P_{H_2}-2.081(d)$	Blida	-0.799	-0.398	-0.072	0.269	0.457	0.515	0.775	0.563	0.337	-0.244	-0.729	-0.633
	Oran	-0.897	-0.253	-0.119	0.38	0.468	0.343	0.348	0.384	0.442	-0.095	-0.474	-0.526
	Adrar	-0.391	-0.245	0.347	0.075	0.166	0.185	0.112	0.144	0.063	0.026	0.130	-0.637

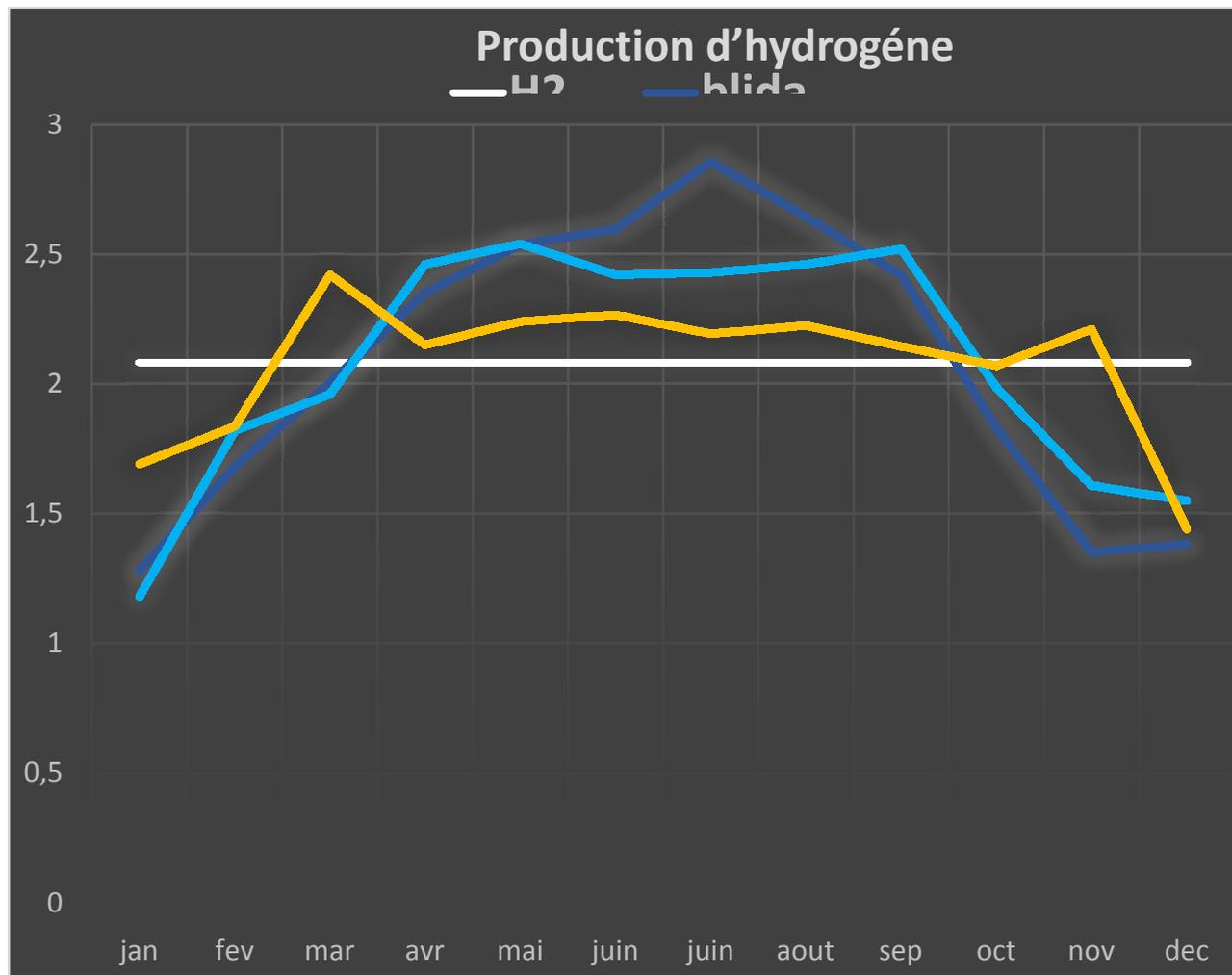


Figure 5.2. la production d 'hydrogene durant les mois de l'année

D'après nos calculs, on a trouvé que la quantité nécessaire pour faire fonctionner notre pile à combustible pendant une journée est de l'ordre de 2,081kg/jr.

En se basant sur cette quantité, on peut voir d'après ces courbes qui représentent la production d 'hydrogene durant les mois de l'année que la production d'hydrogene à Blida et Oran dépasse la quantité exigé pendant 6 mois, et les autres mois en se trouve en déficit d'hydrogene. Mais à Adrar la période où il y a un déficit de l'hydrogene se rétrécie en 3 mois, et une production plus importante par rapport aux régions du nord durant les heure de rayonnements.

Notant que l'exce de l'hydrogene produit sera stocké pour compensés le manque .

5.2.5. Dimensionnement du système de stockage site de Blida

La capacité des accumulateurs dont nous aurons besoin dépendra de nos exigences. Dans la plupart des cas, il est judicieux de prévoir une capacité de stockage suffisante pour s'assurer d'avoir de l'électricité. Il est également évident que la quantité de H₂ stocké qui égale 89.275

kg, assez pour compenser le manque H₂ qui égale 89.062 kg.

Nous avons besoin des réservoirs de stockage qui peuvent stocker jusqu'à 89.275kg de H₂, et c'est la capacité du système de stockage.

Le système PV donne l'énergie tant qu'il y a rayonnement solaire. Ainsi, pour assurer le travail continu d'un système de pile à combustible, l'hydrogène doit être stocké pour donner l'essence nécessaire quand il n'y a plus d'irradiation solaire. Il y a différentes méthodes de stockage. L'hydrogène est stocké en tant que le gaz comprimé, liquide en le gelant en-dessous de 22 K (- 251 °C), ou solide avec les métaux particuliers. Dans cette étude l'hydrogène serait stocké en tant que gaz comprimé dans des cylindres (qui sont construits avec une couche intérieure de 6 millimètre en aluminium - enveloppé par un composé de fibre d'aramide et de résine époxy), parce qu'il est simple, le temps d'entreposage illimité, et n'est pas affecté par les impuretés H₂ [18]. Ainsi, un compresseur est nécessaire, et l'énergie exigée pour le procédé de compression dépend également de l'équation thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5.7)$$

Entre deux états comme suivent : [19]

- Etat 1 S1=15.472 cal/mol.K , h1=1003 cal/mol , P1= 1 atm , T1=300 K
- Etat2: S2=4.35 cal/mol.K , h2=1033 cal/mol , P2= 238 atm , T2=300 K

L'énergie requise pour comprimer 1 kg d'hydrogène égal :

$$\Delta G = (h_2 - h_1) - T \cdot (S_2 - S_1)$$

$$W = \Delta G = 1.931 \text{ [kWh/kg]} \quad (5.8)$$

Maintenant, nous devons calculer la puissance de compression de l'hydrogène, en prenant la plus grande quantité de H₂ produite qui aurait lieu pendant le mois de juillet où l'électrolyseur produit 2.856 kg/Day, ainsi l'énergie de la compression égale d'Équation (5.9) :

$$E_{\text{comp}} = 1.931 \times 2.856 = 5.514 \text{ [KWh/jr]} \quad (5.9)$$

et en considérant que le compresseur est branché à un système PV, puis la puissance requis est :

$$P_{\text{comp}} = E_{\text{comp}} / \text{PSH} = 5.514 / 6.967 = 0.791 \text{ [kW]}$$

$$= 791 \text{ [W]} \quad (5.10)$$

Ainsi, la puissance totale du system PV égale :

$$P_{\text{pv}} = 20.335 + 0.791 = 21.126 \text{ [kW]} \quad (5.11)$$

Remarque : les calculs des sites de Adrar et Oran sont présenter dans les tableaux 5.3 ils sont calculer de la même maniere que le site de Blida

Tableaux 5.3. Resultat des autres sites

calculé site	E_{comp} [kWh]	P_{comp} [kW]	P_{pv} [kW]	H_2 stocké [kg]	H_2 manque [kg]
Blida	5.514	0.791	21.126	89.275	89.062
Oran	4.922	0.716	19.122	72.150	72.051
Adrar	4.375	0.640	17.095	38.235	36.310

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude d'une installation solaire de production d'hydrogène, on se basant sur les caractéristiques techniques des éléments principaux ainsi que les données météorologiques des sites étudiés.

Un système renouvelable de pile à combustible s'est analysé dans quatre sous-systèmes, selon les équations mathématiques qui reflètent son fonctionnement.

Les résultats obtenues dans ce travail peuvent se récapitulé comme suit :

- la pile à combustible devrait fonctionner avec une tension de 0.43V pour donner sa puissance maximale dans des conditions de fonctionnement de 70°C et de 1 atm.
- la quantité d'hydrogène nécessaire pour assurer le fonctionnement de la pile pendant toute la journée est de 2.081 kilogrammes,
- l'électrolyseur ce dernier fonctionne a un rendement de 80%, est réalisé lorsquel'électrolyseur fonctionne a une densité de courant de 0.6 A/cm² et en appliquant une tension de 1.85 V. l'énergie consommée par l'électrolyseur pour produire la demande quotidienne de l'hydrogène est de 103.224[kwh]
- L'énergie nécessaire pour comprimer 1 kg d'hydrogène est de : 1.931[kWh]
- Le taux de production de l'hydrogène utilisant un système photovoltaïque d'énergie solaire a été évalué. Cette estimation est basée sur l'inclinaison la plus favorable.

Les résultats ne sont néanmoins que des estimations du potentiel de production d'hydrogène. Ils doivent servir de guide dans le choix des sites d'implantation du système. Le but de cette phase d'étude est de faire ressortir les meilleurs sites de rayonnement. Nous avons effectué une étude comparative de trois sites à savoir le site de Blida, Oran et Adrar.

Les résultats montrent clairement que le potentiel de production d'hydrogène nécessaire pour le fonctionnement du système dans les régions du sud est très important par rapport aux régions du nord. Vu que l'intensité et le nombre des heures de rayonnement dans ces derniers est inférieur par rapport aux régions du sud. D'autre part, la quantité de H₂ comprimer et la capacité de stockage de l'hydrogène nécessaire pour faire fonctionner la pile dans la période hivernale (janvier) dans la région du nord doit être beaucoup plus importante que celle de la région du sud ce qui se répercute sur le coût globale du système est constitué un obstacle technique

En conclusion, bien que ce système puisse fonctionner indépendamment et d'une manière continue, il est encore complexe, et cher, à moins que le coût de leur différent éléments seront réduit.

Conclusion

Résumé

Cette étude vise à analyser un système à énergie renouvelable pour la production de l'hydrogène. Le système est subdivisé en quatre sous-systèmes (La pile à combustible PEM comme source d'alimentation principale, l'électrolyseur PEM en tant que producteur d'hydrogène, les modules photovoltaïques comme sources renouvelables pour alimenter l'électrolyseur et le réservoir d'hydrogène). Un modèle de chaque sous-système sera étudié pour obtenir les courbes opérationnelles, qui seront utilisées pour un fonctionnement de pile à combustible de 1 kW commençant par calculer la quantité d'hydrogène nécessaire pour que la pile à combustible fonctionne en continu, puis la taille de l'électrolyseur d'eau utilisé pour produire cet hydrogène, et l'énergie nécessaire au processus d'électrolyse. En estimant ensuite la puissance nécessaire que doit développer les modules photovoltaïques. Ainsi que les paramètres météorologiques du site.

Nous avons effectué une étude comparative de trois sites à savoir le site de Blida, Oran et Adrar.

On a constaté qu'on obtient les meilleures performances pour le site d'Adrar.

Abstract

This study aims to analyze a renewable proton exchange membrane PEM fuel cell system, by dividing it into four subsystems (PEM fuel cells as the main power source, PEM electrolyser as hydrogen producer, photovoltaic modules as the renewable source that supplies the electrolyser and hydrogen tank). Then, a mathematical model of each subsystem is simulated in MATLAB to get the operational curves, which are used to design a 1 kW fuel cell system starting with calculating the amount of hydrogen needed by the fuel cells to work continuously, then the size of the water electrolyser used to produce this hydrogen, and the energy needed for electrolysis process. Then, estimating the enough power of the PV modules to provide this energy, according to the solar irradiance in Damascus city, and finally determine the size of hydrogen tank used to store the extra necessary hydrogen to keep fuel cells supply uninterrupted power among the whole year.

Référence bibliographique :

- [36] G. Hoogers. Fuel cell Technology Handbook. CRC Press, 2003.
- [37] W. R. Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. The London and Edimburgh philosophical magazine and journal of science, 14 :127–130, 1839.
- [38] R. Mosdale. Transport électrique routier, véhicules électriques à piles à combustible. Techniques de l'ingénieur, 12 :1–16, 2003.
- [39] P. Stevens, F. Novel-Cattin, and A. Hammou. Pile à combustible, Techniques de l'Ingénieur. Trainté Génie Electrique, 2000.
- [40] W. T. Grubb and L. W. Niedrach. Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes. Journal of The Electrochemical Society, 107 :131–135, 1960.
- [41] Ballard Co. Canada. <http://www.ballard.com>, 2008
- [42] R. Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz. Fuel Cell Fundamentals. Wiley, 2005.
- [43] M. Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques. In Engineering and Technology, Gauthier-Villars, 1963.
- [44] <http://www.cea.fr>, 2006.
- [45] C. S. MacDonald. Effect of Compressive Force on PEM Fuel Cell. PhD thesis, University of Waterloo, 2009.
- [46] T. Mennola. Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. PhD thesis, Helsinki University of Technology, 2000.
- [48] A. Husar, M. Serra, and C. Kunusch. Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack. Journal of Power Sources, 169 :85–91, 2007.
- [47] M. Aoki, H. Uchida, and M. Watanabe. Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells. Electrochem Commun, 12 :1434–1438, 2005.
- [49]- EG&G Technical Services, Inc. (2002). **Fuel Cell Handbook**. (7 ed). USA: Solid State Energy Conversion Alliance.
- [50]- Wang, C., Nehrir, M. H., and Shaw, S. R. (2005, June). **Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits**. IEEE Transactions on Energy Conversion, VOL. 20, NO. 2.

- [51]- Ural, Z., , Gencoglu, M. T., and Gumus, B. (13-15 July 2007). **Dynamic Simulation of a Pem Fuel Cell System**. Proceedings 2ⁿ International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC.
- [52]- Corrêa, J. M., Farret, F. A., Canha, L. N., and Simões, M. G. (2005, November). **An Electrochemical - Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach**. IEEE Transactions on Industrial Electronics, VOL. 51, NO. 5.
- [53]- Seyezhai, R., Mathur, B.L. (2011, April). **Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell**. International Journal of Computer Applications, VOL. 20, NO. 5.
- [54]- Andrea, E., Mañana, M., Ortiz, A., Renedo, C., Eguíluz, L.I., P´erez, S., and Delgado, F. (2006). **A simplified electrical model of small PEM fuel cell**. University of Cantabria: Spain.
- [55]-Murugesan, K.,and Senniappan, V. (2013, August). **Investigation of Water Management Dynamics on the Performance of a BallardMark-V Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack System**. International Journal of Electrochemical Science, VOL. 8, pp. 7885 – 7904.
- [56]-Al-Baghdadi, M. A. R. (2013). **Performance optimization of a PEM hydrogen-oxygen fuel cell**. International Journal of Energy and Environment, VOL. 4, pp.175-184.
- [57]- Ali, D. M. and Salman, S.K.(2005). **INVESTIGATION INTO MODELLING OF A FUEL CELL STACK SYSTEM**. Robert Gordon University: UK.

référencebibliographique chapitre 1 :

[1] L. Hamaneet A. Khellaf, “*Wind Energy Resource in Algeria*”, Proceedings of the World Energy Congress VI, 1-7 juillet 2000 (United Kingdom)

[2] CEA (Commissariat à l’Energie Atomique), « L’hydrogène », ISSN 1637-5408, 2004

[3] P.MALBRUNOT – Mémento de l'hydrogène : fiche 2.1 – *octobre 2003* - Association Française de l’Hydrogène : <http://www.afh2.org/>

[4] AFH2– Mémento de l'hydrogène : fiche 7.1, 7.2, 7.3 – *juin 2001* - Association Française de l’Hydrogène : <http://www.afh2.org/>

[5] Encyclopédie en ligne Wikipédia : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrogène> (*avril 2008*)

[6] Commissariat à l’Énergie Atomique (CEA) : revue Clefs CEA n°50/51 : L'hydrogène, les nouvelles technologies de l’énergie : *Hiver 2004-2005*– <http://www.cea.fr/>

[7] Hydrogène H2 : <Http://www.h2-hydrogene.com/index.php> - *avril 2008*

[8] AFH2– Mémento de l'hydrogène : fiche 7.1, 7.2, 7.3 – *juin 2001* - Association Française de L’Hydrogène : <http://www.afh2.org/>

[9] Gilles LEFEBVRE et Claude RAIMBAULT (Institut Français du Pétrole) – Techniques de l'ingénieur : *article J 6367* : Hydrogène H2 – *12/1998*

[10] A., Αψ Μ., Δινχερ Ι., Ροσεν Μ.Α., Ον ηψδρογεν ανδ ηψδρογεν ενεργψ στρατεγισ Ι : χυρρεντ στατυσ ανδ νεεδσ, Ρενεωαβλε & συσταιναβλε ενεργψ ρεπιεωσ, **2005**, 9, ππ. 255–271.

[12] Ρ., Βυδδηι Δ., Σαωηνεψ Ρ.Λ., Χομπαραισον οφ ενπιρονμενταλ ανδ εχονομιχ ασπεχτσ οφ παριουσ ηψδρογεν προδυχτιον μετηοδσ, Ρενεωαβλε & συσταιναβλε ενεργψ ρεπιεωσ, **2008**, 12, ππ. 553–563.

[13] Σ., Βανερφε Ρ., Χομπαραισον οφ βιοηψδρογεν προχεσσ, Ιντ θ Ηψδρογεν Ενεργψ, **2008**, 33, ππ. 279–286.

[15] Λ., Γ. Βιδινη, Φ. Γαλλορινη, Σ. Σερωιλι, Ηψδρογεν προδυχτιον τηρουγη σορπτιον–ενη ανχεδ στεαμ μετηανε ρεφορμινγ ανδ μεμβρανε τεχνηολογψ: Α ρεπιεω, Ενεργψ, **2008**, 33, ππ. 554–570

[16] Π., Βαρβιερι Γ., Δριοιι Ε., Επαλυατιον οφ μεμβρανε ρεαχτορ ωιτη ηψδρογεν–σελεχτιπε μεμβρανε ιν μετηανε στεαμ ρεφορμινγ, Χημιχαλ Ενγινεερινγ Σχιενχε, **2010**, 65, ππ. 1159–1166 .

[18] Δ., Γιαχοββε Φ., Δε Χεσαρισ Α., Φαραχε Α., Ιαθυανιελλο Γ., Πιπινο Α., Μεμβρανε

- ρεφορμινγ ιν χονπερτινγ νατυραλ γασ το ηψδρογεν (παρτ ονε), Ιντ θ Ηψδρογεν Ενεργψ, **2008**, 33 ππ.
3700 □ 3709.
- [17] Ρ.θ., Ιντροδυχτιον το σολιδ πολψμερ μεμβρανε φυελ χελλσ ανδ ρεφορμινγ νατυραλ γασ φορ προδυχτιον οφ ηψδρογεν, Αππλιεδ Χαταλψσις Β: Ενπιρονμενταλ, **2005**, 56, ππ. 3–7
- [19] Α.Π., Λυτζ Α.Ε., Εξεργψ αναλψσις οφ ηψδρογεν προδυχτιον πια στρεαμ μετηανε ρεφορμινγ□, Ιντ. θ. Ηψδρογεν Ενεργψ, **2007**, 32, ππ. 4811–4820.
- [20] Α, Βραδσηαω Ρ, Κελλερ θ, Ωιτμερ Δ., Τηερμοδψναμιχ αναλψσις οφ ηψδρογεν προδυχτιον βψ στεαμ ρεφορμινγ, Ιντ θ Ηψδρογεν Ενεργψ, **2003**, 28, ππ. 159□167.
- [21] Ψ.Σ., Σηιρλεψ Α., Κολαχζκοωσκι Σ.Τ., Επαλυατιον οφ τηερμοδψναμιχαλλψ φαψουρ αβλε οπερατινγ χονδιτιον φορ προδυχτιον οφ ηψδρογεν ιν τηρεε διφφερεντ ρεφορμινγ τεχηνολογιεσ, θ. Ποωερ Σουρχεσ, **2002**, 108, ππ. 213–225.
- [22] Χ.Ν., Δαντασ Σ.Χ., Σιλπα Φ.Α., Φρανχο Τ.ζ., Ρομανιελο Λ.Λ., Ηορι Χ.Ε., Ασσισ Α.θ. Ηψδρογεν προδυχτιον φρομ μετηανε ρεφορμινγ: Τηερμοδψναμιχ ασσεσμεντ ανδ αυτοτηερμαλ ρεαχτορ δεσιγν, θουρναλ οφ Νατυραλ Γασ Σχιενχε ανδ Ενγινεερινγ 1, **2009**, ππ. 205□215.
- [23] θ.Α.Χ., Ασσαφ θ.Μ., Αυτοτηερμαλ ρεφορμινγ οφ μετηανε οπερ Νι/γ□Αλ₂Ο₃ χαταλψσις: τηε ενηανχεμεντ εφφεχτ οφ σμαλλ θυαντιτιεσ οφ νοβλε μεταλσ, θ. Ποωερ Σουρχεσ, **2004**, 130, ππ. 106□110.
- [25] Σ., Ρη βασηδ χαταλψσις φορ ινδιρεχτ ιντερναλ ρεφορμινγ ετηανολ αππλιχατιονσ ιν μολτεν χαρβονατε φυελ χελλσ, θουρναλ οφ Ποωερ Σουρχεσ, **2001**, 94(1), ππ. 14–19.
- [24] Σ., Κυμαρ Σ., Πραφαπατι θ. Κ., Ηψδρογεν προδυχτιον βψ παρτιαλ οξιδατιον οφ μετηανε: Μοδελινγ ανδ σιμουλατιον, θουρναλ οφ Ηψδρογεν Ενεργψ, **2009**, 34, ππ. 6655□6668 .
- [26] Π., Λε ραφφιναγε δυ π[†]τρολε, Προχ[†]δ[†]σ δε Τρανσφορματιον, Εδιτιονσ Τεχηνιπ, **1998**, 704π.
- [27] Συσταιναβλε Δεπελοππεμεντ Τεχηνολογψ Χαναδα, ↔ Ραππορτ δ[†]ινψεστισσεμεντ δυ δ[†]πελοππεμεντ δυραβλε Χαρβυραντ ρενουπελαβλε □ ηψδρογ[†]νε Αναλψσε δ[†]ινψεστισσεμεντ δυ ΔΔΜΧ ≈, **2006**.
- [28], Ινστιτυτ δε λ[†]νεργιε ετ δε λ[†]ενπιροννεμεντ δε λα φρανχοπηονιε, Γυιδε Βιομασσε Ενεργιε, 2[†]με[†]δ[†]ιτιον, λεσ πυβλιχατιονσ δε λ[†]ΕΠΦ, **2005**.
- [29], Ιδαηο Νατιοναλ Λαβορατορψ, ηττπ://ενεργψ.ινελ.γοψ/γεν–ιψ, **2010**.

[30] Δ. Κ., Λι Η., Σαδηανκαρ P.P, Ελεχτρολψιτιχ ηψδρογεν γενερατιον υσινη ΧΑΝΔΥ νυχλεαρ ρεαχτορ□, Ιντ θ Ενεργψ Ρεσ, **2007**, 31, ππ. 1142–1155 .

[31] Σ., Κασαι Σ., Ψαμαυχη Η., Ψαμαδα Κ., Μακινο Σ., Ματσυναγα Κ., Ψοσηινο Μ., Καμεδα Τ., Ογαωα Τ., Μομμα Σ., Ηοαση Ε., Ηψδρογεν προδυχτιον βψ ηιγη τεμπερατυρε ελεχτρολψισσ ωιτη νυχλεαρ ρεαχτορ, Προγρεσσ ιν Νυχλεαρ Ενεργψ, **2008**, 50(2–6), ππ. 422–426 .

Ναγαι Ν., Τακευχη Μ., Κιμυρα Τ., Οκα Τ., Εξιστενχε οφ οπτιμυμ σπαχε βετωεεν ελεχτρο δεσ ον ηψδρογεν προδυχτιον βψ ωατερ ελεχτρολψισσ, Ιντερνατιοναλ θουρναλ οφ Ηψδρογεν Εν εργψ, **2003**, 28(1), ππ. 35–41.

Στοφιχ Δραγιχα Λ., Μαρχετα Μιλιχα Π., Σοπιλφ Σοφιφα Π., Μιλφανιχ Σχεπαν Σ., Ηψδρο γεν γενερατιον φρομ ωατερ ελεχτρολψισσ□ποσσιβιλιτιεσ οφ ενεργψ σαπινγ, θουρναλ οφ Ποωερ Σουρχε σ, **2003**, 118(12), ππ. 315–319

. ΑΦΗ2, Ασσοχιατιον Φραν|αισε δε λ□ηψδρογ\νε, Ετυδε τεχνηνιχο–Γχονομιθυε προσπεχτι πε συρ λε χουτ δε ληψδρογ\νε, ηττπ://ωωω.αφη2.org/, **2010**.