

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie Chimique

**SIMULATION ET DIMENSIONNEMENT D'UN SYSTEME
DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSEUR A
MEMBRANE ALIMENTE PAR PANNEAUX PHOTOVOLTAÏQUES.
INTEGRATION POUR APOINT A UNE PILE A COMBUSTIBLE.**

par

BRAHIM LAOUN

Soutenue publiquement devant le jury constitué de :

M. BEZZINA	Professeur, Univ-Saâd Dahleb, Blida	Président
D. TOUIL	Maître de Conférence, Univ-Saâd Dahleb, Blida	Examineur
A. MALEK	Maître de Recherche, C.D.E.R, Alger	Examineur
M. BELHAMEL	Directeur de Recherche, C.D.E.R, Alger	Rapporteur
M.W. NACEUR	Professeur, Univ-Saâd Dahleb, Blida	Co- Rapporteur

RESUME

L'objet de notre étude est de fournir une solution permettant la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau alimenté d'électricité d'origine photovoltaïque. La démarche que nous avons adoptée repose sur la modélisation d'un système autonome de production d'hydrogène var voie solaire, composé de panneaux photovoltaïques, d'électrolyseur à membrane polymère solide, un système de stockage de l'hydrogène, et intégration d'une pile à combustible de type polymère solide. Nous aboutissons à une structure de modélisation procédurale qui sert au dimensionnement du système autonome de production d'hydrogène à partir d'algorithmes d'optimisation. Nous avons défini un site géographique pour lequel un algorithme de couplage entre le panneau photovoltaïque et l'électrolyseur est testé. Un simulateur du système complet a été élaboré dans l'environnement Matlab/Simulink, en intégrant la modélisation de chaque composant. Il permet de simuler en temps réel la production d'hydrogène.

Mots-clés : hydrogène, système autonome de production d'hydrogène, électrolyseur à membrane, pile à combustible, PEMFC, panneau photovoltaïque.

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو توفير حل لإنتاج الهيدروجين بواسطة التحليل الكهربائي للماء مع كهرباء التي يوفرها تحويل الإشعاع الشمسي مباشرة بواسطة الخلايا الشمسية. النهج الذي اعتمده يقوم على نماذج قائمة بذاتها لنظام إنتاج الهيدروجين الذي يتألف من الخلايا الشمسية, جهاز تحليل الماء, جهاز تخزين الهيدروجين خلايا الوقود من نوع بروتون تبادل غشاء خلية الوقود (pemfc). قمنا بإعداد هيكل نماذج لتصميم نظام الإنتاج الذاتي للهيدروجين. لقد حدد موقع جغرافي لاختبار خوارزمية اقتران بين فريق الخلايا الشمسية و جهاز تحليل الماء. تم تطوير نظام محاكاة تحت بيئة البرمجة Simulink /Matlab لمحاكاة إنتاج الهيدروجين في الوقت الحقيقي.

الكلمات الرئيسية : الهيدروجين ,إنتاج الهيدروجين, تحليل الماء, خلايا الوقود من نوع بروتون تبادل غشاء خلية الوقود, الخلايا الشمسية

Abstract

The purpose of our study is to provide a solution to the production of hydrogen from water electrolysis with electricity supplied by solar photovoltaic. The approach that we have adopted is based on modelling of a stand alone hydrogen production system composed by solar photovoltaic panels feeding solid polymer water electrolyser, a hydrogen storage vessel, all integrated to solid polymer fuel cell. We setup a procedural modelling structure that serves to the design of autonomous system of producing hydrogen from optimization algorithms. We have defined a geographical site for which a coupling algorithm coupling between the photovoltaic panel and electrolyser is tested. A simulator system was developed in the Matlab / Simulink environment, which is implement model of each component. It allows you to simulate real-time hydrogen production.

Keywords : hydrogen, stand alone hydrogen production, electrolyser, polymer electrolyte fuel cells, PEMFC.



Au nom de Dieu clément et miséricordieux

*« Par le soleil et sa clarté, par la lune, quand elle le suit de près,
Par le jour, quand il le laisse voir dans tout son éclat,
Par la nuit, quand elle le voile, Par le ciel et par celui qui l'a bâti,
Par la terre et celui qui l'a étendue, par l'âme et celui qui l'a formée,
Et qui lui a inspiré sa méchanceté et sa piété ;
Celui qui la conserve pure sera heureux ; celui qui la corrompt sera perdu ».*
Coran – « le soleil » verset 1-10

À mes grands parents.

À mes parents, mes premiers et mes meilleurs enseignants.

À ma famille, frères et sœurs.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Mr. Maiouf Belhamel, Directeur du Centre de Développement des Energies Renouvelables - CDER (Alger) et Mr. Naceur Wahib, Professeur à l'Université Saâd Dahled (Blida), pour la confiance qu'ils m'ont portée en me confiant ce travail et de m'avoir permis d'aller au-delà des sentiers battus. Je leur adresse mes remerciements les plus vifs et les plus chaleureux, je pourrais dire *«Si j'ai vu plus loin, c'est parce que j'étais assis sur les épaules de géants.»*

Aussi dois-je des remerciements particuliers à Mr. Lazhar Serir, Directeur de l'Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables (URAER – Ghardaïa), pour sa sollicitude éclairée, sa bienveillance à mon égard et d'avoir su faire régner un climat propice à la recherche scientifique. Grâce à son soutien indéfectible que mon travail a pu voir le jour.

Je remercie vivement Mr. Mohamed Bezzina, Professeur à l'Université Saâd Dahled (Blida), pour l'enseignement de qualité assuré durant mon cursus universitaire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury du mémoire de magister.

Je remercie sincèrement Mr. Djamel Touil, Maître de Conférence à l'Université Saâd Dahled (Blida) pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant spontanément de faire partie du jury.

Mes remerciements chaleureux à Mr. Ali Malek, Directeur de recherche au Centre de Développement des Energies Renouvelables - CDER (Alger), d'avoir accepté de faire partie du jury mais plus encore pour les longues discussions sincères, scientifiques ou non.

Je voudrais exprimer ma gratitude pour Mr. Slim Ouzzane, Maître de Conférence à l'Université Saâd Dahleb (Blida) pour son aimable aide et pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles, surtout je voudrais témoigner de son travail considérable et fructueux qu'il effectue au département de chimie industrielle.

Je remercie également Pr. Michel Capderou - Laboratoire de Météorologie Dynamique (IPSL) - pour son aide dans l'algorithme du gisement solaire et Pr. Nedjib Djilali - Institute for Integrated Energy Systems (IESVic) University of Victoria- pour les informations précieuses sur les piles à combustible.

Je tiens à remercier mes proches collègues de l'Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables (URAER Ghardaïa) du Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER Alger) et de l'Université Saâd Dahleb (Blida) qui m'ont encouragé dans ma démarche, je n'oublie pas de remercier tout le personnel de URAER et du CDER et particulièrement à Rachid du CDER.

Quant aux autres, qu'ils m'excusent de ne pas les évoquer tous, ce n'est pas par manque de reconnaissance mais parce que qu'ils sont légion.

Je ne saurais terminer sans remercier mes amis pour leur soutien et leur sympathie : Brahim Raouraoua, Karima Niboucha, Mechai Zhira, Fatima Teboul, Samira Loussa, Nadjib Ghiti, Hadj Latreche, en les invitant à méditer cette maxime de Goethe « *le meilleur de l'homme est son pouvoir de s'étonner* »

Brahim LAOUN

Janvier 2009

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLES DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION

1.	GISEMENT SOLAIRE	26
1.1	Caractérisation de la position d'un plan quelconque et position du soleil	26
1.2	Rayonnement hors atmosphère	29
1.3	Estimation des composantes du rayonnement solaire	33
1.4	Rayonnement global incident sur le plan quelconque	39
1.5	Inclinaison et orientation optimales des capteurs solaires	43
1.6	Estimation du rayonnement global à travers un vitrage	48
2.	MODÉLISATION DU MODULE PHOTOVOLTAÏQUE	57
2.1	Caractéristique et modèle du générateur photovoltaïque	57
2.2	Démarche pour la modélisation du générateur photovoltaïque	60
2.3	Influence de la température et de l'irradiation sur la courbe caractéristique I-U du générateur photovoltaïque	63
2.4	Estimation des performances du générateur photovoltaïque	65
2.5	Effet de la connexion de plusieurs modules sur la courbe caractéristique I-U	66
2.6	Détermination de la température de la cellule	67
2.7	Effet du rayonnement solaire et de la température sur la courbe caractéristique I-U	69
2.8	Couplage de la charge avec le panneau photovoltaïque	71

3.	LES PILES À COMBUSTIBLE	73
3.1	Configuration plane empilement par cellules bipolaires	74
3.2	Configuration tubulaire	75
3.3	Configuration monolithique	76
3.4	Classification des piles à combustibles	77
3.5	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane d'échange de protons PEMFC	78
3.6	Structure d'une pile à combustible PEMFC	79
3.7	Assemblage d'une Pile à combustible	86
3.8	Fonctionnement de la couche active	87
4	ASPECT THERMODYNAMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PILE À COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC	89
4.1	Rendement et efficacité d'une pile à combustible PEMFC	90
4.2	Tension électrique de la pile à combustible	96
4.3	Aspect électrochimique de la pile à combustible	103
5	MODELISATION DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE POLYMERE SOLIDE	107
5.1	Première approche de modélisation	108
5.2	Deuxième approche	118
5.3	Visualisation de l'influence de quelques paramètres sur la courbe de polarisation d'une PàC	125
5.4	Modèle Dynamique de la pile à combustible	128
5.5	Composition des gaz à l'entrée et à la sortie de la PàC	132
5.6	Implémentation du modèle dynamique dans l'environnement Matlab/Simulink	143
5.7	Régime dynamique du modèle de la PEMFC dans l'environnement Matlab/Simulink	149

6	THERMODYNAMIQUE DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE À BASSE ET HAUTE PRESSION	151
6.1	Principe de l'électrolyse	155
6.2	Effet de la température sur la tension d'électrolyse à la pression atmosphérique	160
6.3	Effet de la pression sur la tension d'électrolyse	161
6.4	Visualisation de l'effet de la température et de la pression sur la tension d'électrolyse	162
7	MODÈLE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE	166
7.1	Equations de conservation en régime permanent	167
7.2	La cinétique à l'interface des électrodes – Anode et Cathode	168
7.3	Simplification des équations de Butler – Volmer	169
7.4	Tension aux bornes de la cellule d'électrolyse (SPE)	170
7.5	Description du modèle électrochimique	170
7.6	Validation du modèle de la SPE	172
7.7	Analyse paramétrique	176
7.8	Performance de l'électrolyseur à membrane solide	178
7.9	Implémentation en régime dynamique du modèle de l'électrolyse de l'eau (SPE) dans l'environnement Matlab / Simulink	181

8	ESTIMATION DE LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ÉLECTROLYSE DE L'EAU À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE	189
8.1	Production d'hydrogène	190
8.2	Simulation du stockage de l'hydrogène	204
9	DIMENSIONNEMENT DU SYSTÈME SOLAIRE-PV-SPE-PEMFC	207
9.1	Caractérisation du Rayonnement Solaire pour le site choisit	208
9.2	Couplage PV-SPE	215
9.3	Le volume de stockage	220
9.4	Dimensionnement et optimisation du fonctionnement de la PEMFC	220
	CONCLUSION	223
	BIBLIOGRAPHIE	229
	INDEX PAR AUTEUR	236
	INDEX PAR SUJET	237
	ANNEXE	
A.	LISTE DES SYMBOLES ET DES ABBREVIATIONS	238
B.	DÉFINITION ET RELATIONS FONDAMENTALES POUR L'ESTIMATION DU RAYONNEMENT SOLAIRE	243
C.	NOTION SUR LES DIFFÉRENTS TYPES DE DIFFUSION ATMOSPHÉRIQUE.	251
D.	INDICE DE RÉFRACTION ET COEFFICIENT D'EXTINCTION	267
E.	ANALYSE CINÉTIQUE ET ÉQUATIONS FONDAMENTALES	238

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Position du soleil sur la sphère céleste	26
Figure 1-2	Caractérisation d'un plan d'orientation arbitraire	27
Figure I-3	Rayonnement extraterrestre sur un plan quelconque	30
Figure I-4	Irradiation hors atmosphère pour la ville d'Alger	32
Figure I-5	Irradiation hors atmosphère pour la ville de Ghardaïa	32
Figure I-6	Rayonnement incident, diffus et absorbé	34
Figure I-7	Incidence du rayonnement solaire sur un plan incliné.	35
Figure I-8	Modèle circumsolaire	38
Figure I-9	Modèle isotropique.	38
Figure I-10	Modèle anisotropique	38
Figure I-11	Irradiation globale pour le site de Ghardaïa	41
Figure I-12	Irradiation globale pour le site de Ghardaïa	42
Figure I-13	Système élémentaire d'orientation des panneaux solaire.	43
Figure I-14	Axe de rotation possible pour un plan incliné	44
Figure I-15	Angle d'optimisation optimal pour le site de Ghardaïa, en fonction du temps solaire vrai	46
Figure I-16	Angle d'optimisation moyen pour le site de Ghardaïa, à 12 h TSV,	47
Figure I-17	Rayon incident, réfléchi, transmis	49
Figure I-18	Facteur de réflexion pour une interface air-verre, $n = 1.526$	51
Figure I-19	Transmission en fonction de l'angle d'incidence pour un vitrage simple,	51
Figure I-20	Absorption par une lame de verre	52
Figure I-21	Comparaison entre le rayonnement incident et absorbé par un panneau photovoltaïque au site de Ghardaïa	54
Figure I-22	Coefficient de correction du direct, diffus et du sol au site de Ghardaïa	54
Figure I-23	Température mensuelle à Ghardaïa[EuroWeather, 2007]	55
Figure I-24	Comparaison entre le rayonnement mensuel sur un plan horizontal et absorbé au site de Ghardaïa	56

Figure II-1	Circuit équivalent d'un générateur photovoltaïque.	58
Figure II-2	Courbe caractéristique du générateur photovoltaïque.	59
Figure II-3	Configuration typique d'un panneau photovoltaïque	66
Figure II-4	Courbe caractéristique pour un assemblage de modules	67
Figure II-5	Influence du rayonnement solaire sur la courbe caractéristique d'un module photovoltaïque de type monocristallin.	70
Figure II-6	Influence de la température sur la courbe caractéristique d'un module photovoltaïque de type monocristallin.	70
Figure III-1	Représentation d'une cellule électrochimique d'une pile à combustible.	73
Figure III-2	Schéma simplifié d'un assemblage bipolaire pour une PàC.	74
Figure III-3	Schéma éclaté d'un assemblage bipolaire pour une PàC	75
Figure III-4	Configuration tubulaire d'une PàC, Siemens-Westinghouse [Stevens, 2001]	76
Figure III-5	Assemblage des cellules, configuration tubulaire, Siemens-Westinghouse	76
Figure III-6	Configuration monolithique [Stevens, 2001].	77
Figure III-7	Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC.	78
Figure III-8	Structure chimique de la membrane Nafion®	80
Figure III-9	Structure du polyéthylène	81
Figure III-10	Structure du Téflon (PTFE)	81
Figure III-11	Structure du copolymère perfluorosulfonique	81
Figure III-12	Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion pour $\lambda_m = 1$ et $\lambda_m = 2$.	83
Figure III-13	Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion pour $\lambda_m = 3$, $\lambda_m = 4$ et $\lambda_m = 5$	83
Figure III-14	Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion pour $\lambda_m = 6$ et $\lambda_m = 14$.	84
Figure III-15	Coupe éclatée d'un assemblage d'une PàC - PEMFC	87
Figure IV-1	Rendement thermodynamique en fonction de la pression et de la température	92
Figure IV-2	Rendements énergétiques maximales : comparaison entre une PàC et un moteur thermique.	93
Figure IV-3	Tensions aux bornes de la pile à combustible, PEMFC	94
Figure IV-4	Chemin possible de la réaction chimique pour la PàC	97
Figure IV-5	Variation de la tension réversible d'une cellule de pile à combustible en fonction de la pression et de la température.	103
Figure IV-6	Tension d'une cellule électrochimique dans le cas d'une pile à combustible	105

Figure V-1	Représentation de la courbe de performance théorique, tension en fonction de la densité de courant, et pertes de tension.	109
Figure V-2	Résistance de la membrane en fonction du taux d'hydratation	115
Figure V-3	Résistance de la membrane en fonction du courant	115
Figure V-4	Taux d'hydratation suivant les corrélations de Springer et de Kulikovsky	116
Figure V-5	Tension théorique vs Tension expérimentale	124
Figure V-6	Tension d'une cellule PàC en fonction de la pression	126
Figure V-7	Densité de puissance d'une cellule PàC en fonction de la pression	126
Figure V-8	Efficacité globale d'une cellule PàC en fonction de la pression	126
Figure V-9	Tension d'une cellule PàC en fonction de la température	127
Figure V-10	Densité de puissance d'une cellule PàC en fonction de la température	127
Figure V-11	Efficacité globale d'une cellule PàC en fonction de la température	127
Figure V-12	Circuit électrique équivalent pour la modélisation dynamique d'une PàC	129
Figure V-13	Flux molaire au niveau des canaux à l'entrée et la sortie de la PàC.	133
Figure V-14	Flux molaire entrant en eau, au niveau du compartiment cathodique en fonction de la température et de la pression.	134
Figure V-15	Schématisation de la géométrie de la PàC	137
Figure V-16	Schéma de bloc entrées-sorties de la PàC.	144
Figure V-17	Schéma bloc Simulink de l'équation de Nernst	144
Figure V-18	Schéma bloc Simulink de la surtension ohmique	145
Figure V-19	Schéma bloc Simulink de la surtension de diffusion	145
Figure V-20	Schéma bloc Simulink de la surtension anodique.	145
Figure V-21	Schéma bloc Simulink de la surtension cathodique.	146
Figure V-22	Schéma bloc Simulink à l'état stationnaire de la PEMFC	144
Figure V-23	Schéma bloc SIMULINK en mode transitoire de la pile à combustible PEMFC	148
Figure V-24	Réponse à une variation de type pulsation de la pression d'hydrogène.	149
Figure V-25	Réponse à une variation de type sinusoïdal de la température.	150
Figure V-26	Réponse à une variation de la densité de courant.	150
Figure VI-1	Principe de construction d'une cellule d'électrolyse (SPE)	154
Figure VI-2	Energie de formation de l'hydrogène par électrolyse en fonction de la température	157
Figure VI-3	Tension d'enthalpie et tension d'électrolyse en fonction de la température.	158

Figure VI-4	Chemin thermodynamique possible menant à l'hydrogène à une température définie à partir de l'eau à 25°C.	159
Figure VI-5	Variation de la tension d'électrolyse et d'enthalpie avec la température à 1 atm.	163
Figure VI-6	Variation de la tension d'électrolyse et d'enthalpie avec la pression à 298 K.	163
Figure VI-7	Tension d'enthalpie en fonction de la variation de la pression et de la température	164
Figure VI-8	Tension d'électrolyse en fonction de la variation de la pression et de la température.	164
Figure VII-1	Principe de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide	167
Figure VII-2	Circuit électrique équivalent pour l'électrolyse de l'eau, SPE,	171
Figure VII-3	Surtension anodique, comparaison entre le modèle théorique et les données expérimentales.	175
Figure VII-4	Surtension anodique, comparaison entre le modèle théorique et les données expérimentales.	175
Figure VII-5	Comparaison entre le modèle de la surtension ohmique avec les données expérimentales.	176
Figure VII-6	Tension d'électrolyse théorique et expérimentale	176
Figure VII-7	L'effet de l'épaisseur de la membrane sur la tension de cellule d'électrolyse de l'eau de SPE.	177
Figure VII-8	Effet du courant d'échange anodique sur la tension d'électrolyse	178
Figure VII-9	Effet du courant d'échange cathodique sur la tension d'électrolyse SPE	178
Figure VII-10	Effet de la variation de la pression d'entrée de l'eau sur l'efficacité de l'électrolyseur.	181
Figure VII-11	Effet de la variation de la température sur l'efficacité de l'électrolyseur.	181
Figure VII-12	Schéma bloc Simulink de l'équation de Nernst.	178
Figure VII-13	Schéma bloc Simulink de la composition de l'eau.	183
Figure VII-14	Variation de la composition de l'eau en fonction d'une variation échelon de la pression d'entrée, T= 50°C.	184
Figure VII-15	Variation de la composition de l'eau en fonction d'une variation de type rampe de la température à la pression de 3 atm.	184
Figure VII-16	Schéma bloc Simulink de la pression partielle d'oxygène.	184
Figure VII-17	Variation de la pression d'oxygène en fonction de la variation de la densité de courant, T = 50°C, $p_{H_2O} = 3$ atm.	185

Figure VII-18	Variation de la pression d'oxygène en fonction de la variation de type échelon de la pression d'eau, $T=50^{\circ}\text{C}$.	185
Figure VII-19	Variation de la pression d'oxygène en fonction de la variation de type rampe de la température, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ atm}$.	186
Figure VII-20	Schéma bloc Simulink de la pression partielle de l'hydrogène.	186
Figure VII-21	Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la variation de la densité de courant, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ atm}$.	187
Figure VII-22	Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la variation de type échelon de la pression d'eau, $T = 50^{\circ}\text{C}$.	187
Figure VII-23	Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la variation de type rampe de la température, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ atm}$.	187
Figure VII-24	Schéma bloc SIMULINK de la pression partielle de l'eau.	188
Figure VII-25	Variation de la pression d'eau en fonction de la variation de type échelon du débit d'eau, $S_{\text{cell}} = 5 \text{ cm}^2$, $N_{\text{cell}} = 10$	188
Figure VII-26	Variation de la pression d'eau en fonction de la variation de type rampe du débit d'eau, $S_{\text{cell}} = 5 \text{ cm}^2$, $N_{\text{cell}} = 10$.	189
Figure VII-27	Schéma bloc Simulink du modèle de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide (Nafion).	189
Figure VIII-1	Hydrogène à haute pression via le système de compression.	191
Figure VIII-2	Hydrogène à haute pression via le système de pompe à eau.	191
Figure VIII-3	Rendement Faradique en fonction de la densité de courant et de la température	193
Figure VIII-4	Schéma bloc Simulink du modèle du rendement Faradique.	194
Figure VIII-5	Schéma bloc Simulink du modèle du taux de production d'hydrogène Nm^3/h .	194
Figure VIII-6	Taux d'hydrogène en fonction d'une variation de la densité de courant	195
Figure VIII-7	Taux d'hydrogène en fonction d'une variation de la densité de courant	196
Figure VIII-8	Taux d'hydrogène en fonction d'une variation de la densité de courant	197
Figure VIII-9	Réponse à une variation de type sinusoïdal de la température.	198
Figure VIII-10	Schéma d'un compresseur à gaz.	198
Figure VIII-11	Schéma bloc Simulink du compresseur1	200
Figure VIII-12	Schéma bloc SIMULINK du compresseur	201
Figure VIII-13	Schéma bloc SIMULINK $W_{\text{SPE, rév}}$	201

Figure VIII-14	Comparaison entre la puissance électrique fournie pour le compresseur et la pompe à eau pour l'électrolyse de l'eau.	202
Figure VIII-15	Puissance électrique requise pour la production d'hydrogène en fonction de la température et la pression.	202
Figure VIII-16	Utilisation d'énergie SPE à 95 % [kWh/kg H ₂]	204
Figure VIII-17	Utilisation d'énergie SPE à 95 % [kWh/Nm ³ H ₂]	205
Figure VIII-18	Modèle Simulink d'Utilisation d'énergie SPE [kWh/Nm ³ H ₂] et SPE [kWh/Kg H ₂]	205
Figure VIII-19	Modèle Simulink du stockage d'hydrogène.	207
Figure VIII-20	Variation de la pression de stockage en fonction d'une variation de type rampe du débit d'hydrogène, T = 300 K, V = 1 m ³ .	208
Figure VIII-21	Variation de la pression de stockage en fonction d'une variation de type échelon du débit d'hydrogène, T = 300 K, V = 1 m ³ .	208
Figure IX-1	Identification du site pour l'estimation de rayonnement solaire et la température	210
Figure IX-2	Paramètre d'entrée et de sortie du modèle d'estimation du rayonnement solaire	210
Figure IX-3	Température et humidité relative pour le site de Ghardaïa	212
Figure IX-4	Énergie reçue globale en moyenne mensuelle [Wh/m ²] par jour pour le site de Ghardaïa	212
Figure IX-5	Courbes de Rayonnement global en moyenne mensuelle reçu sur le plan d'optimisation pour le site de Ghardaïa (Janvier – Juin)	215
Figure IX-6	Courbes de Rayonnement global en moyenne mensuelle reçu sur le plan d'optimisation pour le site de Ghardaïa (Juillet – Décembre).	216
Figure IX-7	Paramètres d'entrée et de sortie pour le modèle du panneau photovoltaïque.	217
Figure IX-8	Courbe caractéristique I-U du panneau photovoltaïque STP 260S-24/Vb.	219
Figure IX-9	Courbes de couplage PV – SPE (Janvier – Juin)	220
Figure IX-10	Courbes de couplage PV – SPE (Juillet – Décembre)	220
Figure IX-11	Densité de puissance (PàC) en fonction de la densité de courant.	226
Figure IX-12	Puissance de sortie et quantité de chaleur dégagée (PàC), en fonction de la densité de courant.	226

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1	Orientation de plans particuliers	27
Tableau 1-2	Orientation optimale des capteurs	45
Tableau 1-3	Angle d'optimisation retenue pour chaque mois et trimestriel	47
Tableau 1-4	Comparaison entre le rayonnement mensuel sur un plan horizontal et absorbé	56
Tableau 2-1	Détermination de la courbe caractéristique du panneau photovoltaïque	63
Tableau 4-1	Tensions aux bornes de la pile à combustible en fonction de la température	94
Tableau 4-2	Enthalpie standard de formation de l'eau à 25 °C	97
Tableau 5-1	Paramètres $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$	112
Tableau 5-2	Corrélations sur le taux d'hydratation	116
Tableau 5-3	Paramètres utilisés pour modéliser les densités de courant d'échange	122
Tableau 5-4	Paramètres utilisés pour modéliser les densités de courant limite	119
Tableau 5-5	Paramètres utilisés pour la validation du modèle d'Amphlett modifié [41]	124
Tableau 5-6	Evaluation du modèle de Thampan et d'Amphlett	125
Tableau 5-7	Caractéristique de la PàC utilisée pour la simulation	125
Tableau 5-8	Domaine de variation de la température et de la pression, simulation de la tension, la densité de puissance et l'efficacité d'une cellule d'une PAC.	126
Tableau 5-9	Expressions du bilan de matière à l'entrée de la PEMFC	142
Tableau 5-10	Expressions du bilan de matière à la sortie de la PEMFC	142
Tableau 5-11	Paramètres utilisés pour le modèle Simulink de la PEMFC	144
Tableau 6-1	Producteur pour des unités commerciales d'électrolyse [39]	152
Tableau 6-2	Exemple d'unités d'électrolyse de faibles capacités [39]	152
Tableau 6-3	Comparaison de l'électrolyse conventionnelle (hydroxyde de potassium) et électrolyse membranaires (polysulfone)	155
Tableau 6-4	Les coefficients de l'équation de type Virial[35][31]	161
Tableau 6-5	$V_{T,p}$ et $E_{T,p}$ en fonction de la pression et la température.	165
Tableau 6-6	$V_{T,p}$ et $E_{T,p}$, selon différents auteurs	165

Tableau 7-1	Paramètres utilisés pour la modélisation de l'électrolyse de l'eau à base d'une membrane Nafion, anode et cathode en Platine, T = 80 °C [16]	174
Tableau 7-2	Paramètres utilisés pour la modélisation de l'électrolyse de l'eau à base d'une membrane Nafion, anode et cathode en Pt, T = 80 °C	174
Tableau 8-1	Puissance électrique requise pour l'électrolyse de l'eau en fonction de la température et de la pression.	201
Tableau 8-2	Comparaison entre W_{pompe} et W_{comp}	202
Tableau 8-3	Utilisation globale d'énergie en fonction la pression et de la température	203
Tableau 8-4	Utilisation globale d'énergie en fonction la pression et de la température	204
Tableau 8-5	Utilisation globale d'énergie pour des électrolyseurs industriels[33]	204
Tableau 9-1	Données météorologiques et énergie solaire reçu pour le site de Ghardaïa	211
Tableau 9-2	Angle d'optimisation retenu pour chaque mois au site de Ghardaïa.	213
Tableau 9-3	Rayonnement global en moyenne mensuelle pour chaque heure, reçu sur le plan d'optimisation solaire, pour le site de Ghardaïa.	214
Tableau 9-4	Rayonnement global en moyenne mensuelle cumulé pour chaque heure reçu sur le plan d'optimisation solaire, pour le site de Ghardaïa.	214
Tableau 9-5	Spécifications du fabricant sur les caractéristiques du panneau [12]	218
Tableau 9-6	Spécifications géométriques du fabricant sur les caractéristiques du panneau STP	218
Tableau 9-7	Résultats du couplage PV- SPE	221
Tableau 9-8	Estimation du taux de production de l'hydrogène	222
Tableau 9-9	Estimation du volume de stockage	222
Tableau 9-10	Caractéristique de la PàC utilisée pour la simulation	224
Tableau 9-11	Résultat de l'optimisation des paramètres de fonctionnement de la pile PEMFC	224
Tableau 9-12	Nombre de cellule et densité de courant pour la pile PEMFC.	225
Tableau 9-13	Bilan énergétique pour la pile PEMFC	225

INTRODUCTION

Leitmotiv

Comme chacun le sait, les énergies fossiles ont bercé l'enfance de l'humanité assurant largement les besoins énergétiques contemporains. Toutefois l'économie mondiale subira dans vingt ans, étude scénaristique probable, trois ères économiques radicales et irréversibles (*Antoine Reverchon, Journal LE MONDE DIPLOMATIQUE, 17 février 2003*).

Une période d'avant pétrole, durant cette période on observera un accroissement de la demande en énergie en raison de l'exploitation émergente et l'épuisement progressif des gisements en pétrole et de gaz. L'épuisement des gisements n'aura pas un impact sévère sur l'économie puisque les avancées technologiques permettront une nouvelle approche sur la découverte de nouveaux gisements et de ce fait il existera toujours un équilibre énergétique en faveur de l'exploitation de nouveaux et de meilleurs gisements.

Une période de transition, un net déséquilibre entre l'exploitation pétrolifère et la consommation énergétique menacera l'économie mondiale (diminution des ressources énergétique et augmentation des prix du pétrole et du gaz).

Une période d'après pétrole, période de raréfaction du pétrole et diminution totale. Cette période économique sera difficile et chaotique puisqu'elle dépendra de la politique adoptée durant la période de transition en ce qui concerne le maintien de l'équilibre entre l'offre et la demande.

De cette analyse scénaristique des périodes économiques, il est admis que les ressources fossiles (pétrole et gaz) seront sur le déclin, des efforts supplémentaires doivent s'imposer pour la mise en point d'énergies de substitution capables d'entrer en compétition avec les énergies fossiles ; et cela bien avant les deux périodes de « transition » et de « l'après pétrole ».

L'épuisement des énergies fossiles est un obstacle énergétique inévitable, ajoutant à cela que leurs utilisations cause des problèmes environnementaux sévères à la planète comme le réchauffement et le changement climatique lié à aux gaz à effet de serre, pollution, dégradation de la couche d'ozone.

Le grand défi est de trouver un substitut aux énergies fossiles à la fois compétitif et non polluant, répondant aux normes de sécurité. Le recours à d'autres sources d'énergie doit être assujéti à ces critères :

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

Une des nouvelles technologies naissantes, ayant un plébiscite mondial comme source d'énergie propre capable d'être aussi performante et efficace que le pétrole ou le gaz naturel et assure le maintien de l'intégrité de l'environnement est basée sur le duo hydrogène pile à combustible PàC (**P**ile à **C**ombustible).

Flexible, accessible, sûre, peut être employé dans tous les secteurs de l'économie et dans toutes les régions du pays. Il n'est pas exclu, d'ici quelques années, que l'utilisation de la pile à hydrogène et son application soient démocratisées. Les véhicules à pile à hydrogène, les maisons à hydrogène, les téléphones mobiles à pile à hydrogène seront à la portée de tous. En fait, l'hydrogène peut jouer un rôle important comme vecteur énergétique du futur, car par la combinaison hydrogène oxygène en utilisant une pile à combustible on peut produire « une électricité verte » avec seulement de la chaleur et de l'eau comme sous produit sans rejeter aucune émissions.

Cette voie prometteuse, réside dans deux faits importants, le premier est que l'hydrogène peut être produit à partir de sources renouvelables comme le vent, le solaire ou la biomasse. Le deuxième fait, repose sur l'efficacité élevée de la pile à hydrogène par rapport à un moteur à combustion, la raison en est que la pile à combustible à hydrogène est un dispositif électrochimique et non thermique est de ce fait n'obéie pas à la limitation des cycles thermique de CARNOT.

Bien qu'il existe plusieurs techniques de production d'hydrogène, de loin l'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau, option la plus facile et la seule actuellement pratique, draine la ferveur des chercheurs et des industriels.

Pour histoire, le phénomène d'électrolyse de l'eau fut observé vers 1789 par Adriaan Paets van Troostwijk (1752-1837) un commerçant d'Amsterdam et son ami Johan Rudolph Deiman (1743-1808) un docteur en médecine, plus tard, Alessandro Volta (1745-1827) utilisa sa pile électrique, inventée en 1800, pour l'électrolyse de l'eau. Quelques années après, le procédé a connu un regain d'intérêt, après la compréhension du phénomène électrochimique, ainsi la première grande installation était édiflée par Norsk Hydro en 1927 en Norvège. D'autres usines ont été construites par Cominco, en Colombie-Britannique, au Canada en 1940 et à compter de 1945 quelques autres usines virent le jour de capacité jusqu'à 33 000 m³(CNTP) /h d'hydrogène.

Un Cercle vertueux

Les tendances actuelles de recherches sont canalisées vers la production de l'hydrogène à haute pression par l'électrolyse de l'eau, à base d'une membrane polymère solide SPE (**S**olid **P**olymer **E**lectrolysis) , ce chemin mène à la pile à combustible actionnant la prochaine génération des véhicules routiers, pour la production d'électricité distribuée, surtout pour les régions éloignées et non connecter au réseau électrique, aussi bien que pour actionner de petits dispositifs portatifs comme les téléphones mobiles et des ordinateurs portables. L'autonomie du système de production d'hydrogène nécessite un appoint en énergie électrique, il est possible d'alimenter le système par l'électricité conventionnelle du réseau électrique, mais cette solution ne concorde pas avec la stratégie de développer l'électricité verte et reste limitée aux sites géographiques raccordés au réseau électrique, alors en réalise l'alimentation électrique par le biais d'une source renouvelable, actuellement la réalisation qui atteint un degré de maturité appréciable est le système Solaire Photovoltaïque, Figure 1.

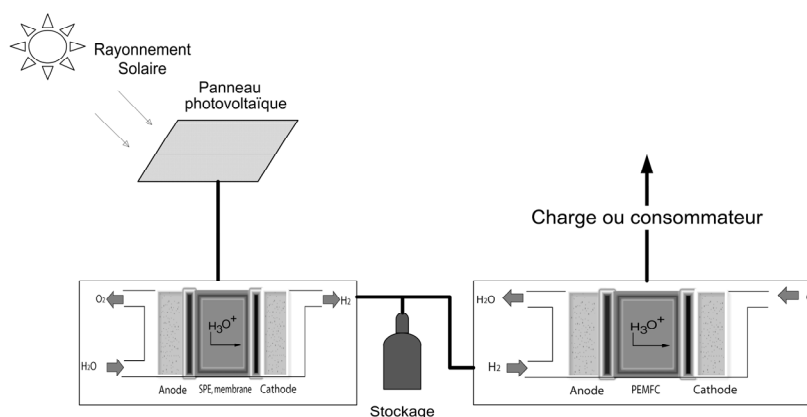


Figure 1 : Système autonome Solaire PV – SPE – PAC

Le système autonome est constitué par des générateurs photovoltaïques qui convertissent le rayonnement solaire en énergie électrique, l'électrolyseur connecté au générateur PV génère de l'hydrogène qui est ainsi exploité par la pile à combustible pour produire de l'électricité et de la chaleur. Par l'adjonction d'un système de stockage simple d'hydrogène, un lissage de la production électrique à partir d'une pile à combustible est envisageable.

Le système, intrinsèquement est un système de stockage d'électricité, en effet autant l'hydrogène est produit autant la pile à combustible génère de l'électricité. Cette solution est adéquate pour les régions isolées et non connectées au réseau électrique.

Le procédé, Figure 1, est une combinaison parmi d'autres possibles, la clé de conception est de trouver le point de fonctionnement optimal :

- ✓ Pour le fonctionnement des panneaux photovoltaïques
- ✓ Pour la production d'hydrogène
- ✓ Pour le stockage
- ✓ Pour l'alimentation en énergie électrique

Objectifs

L'idée développée dans cette étude est de fournir une solution permettant la production d'hydrogène par électrolyseur à membrane polymère solide alimenté par de l'électricité d'origine photovoltaïque. La meilleure façon de procéder est

d'entamer des expériences contrôlées relatives à la réalisation d'un banc d'essai intégrant les panneaux photovoltaïques, l'électrolyseur à membrane solide et la pile à combustible.

Vraisemblablement ce type d'expérience n'est pas exempt de risque, inhérent aux réactions, chimiques, et très coûteux. Une alternative intéressante repose sur une investigation théorique, dans ce contexte, l'étude suivante propose de discuter et de résoudre la problématique énoncé comme suite : Comment simuler un système d'alimentation électrique et de production d'hydrogène autonome, par le biais d'utilisation de la chaîne Solaire – Hydrogène – Pile à combustible à membrane polymère solide?

La démarche que nous avons adoptée repose sur la modélisation de chaque élément qui compose l'ensemble du système, suivant une structure procédurale. Par la suite nous aurons des modules de procédures dont le rôle est la description intrinsèque de l'élément modélisé. Cette démarche permet une flexibilité de l'analyse des performances individuelles de chaque élément, de pouvoir modifier chaque module séparément sans altérer la procédure principale, d'analyser l'influence de chaque élément sur l'ensemble de la structure et finalement d'effectuer une optimisation pour déterminer la connexion qui permettra d'atteindre un rendement maximal.

La première étape consiste à choisir un assemblage standard qui constituera le point de départ de la modélisation du système. La procédure consiste à dégager les éléments qui constituent notre système, ainsi pour chaque élément nous proposons une modélisation ; basée sur des considérations théoriques ou empiriques.

La dernière étape consiste à valider le modèle global par rapport aux données expérimentales.

La démarche énoncée auparavant est l'élément de base à l'organisation du mémoire :

- **Chapitre 1** : Estimation du potentiel solaire pour quantifier la quantité d'énergie disponible.
- **Chapitre 2** : Modélisation du système d'alimentation en électricité par panneaux photovoltaïque pour assurer une production continue d'hydrogène, et assurer une autonomie satisfaisante.

- **Chapitre 3, 4, 5, 6** : Modélisation et simulation du fonctionnement de la pile à combustible à base d'une membrane polymère solide.
- **Chapitre 7 et 8** : Modélisation de l'électrolyse à membrane polymère solide, aspect thermodynamique et électrochimique
- **Chapitre 9** : Dimensionnement du Système PV – SPE – PàC, pour un site donné, à titre de démonstration des modèles développés dans les chapitres précédents.

CHAPITRE 1

GISEMENT SOLAIRE

Le chapitre suivant s'articule autour de la caractérisation du gisement solaire, par la présentation des différentes relations mathématiques et méthodes numériques existantes, dans le but de prévoir le rayonnement solaire incident sur un plan d'orientation quelconque, puis d'estimer le rayonnement absorbé et la puissance délivrée par un panneau photovoltaïque.

Les équations fondamentales nécessaires pour le développement du modèle d'estimation du gisement solaire et les définitions des termes utilisés sont regroupées en **Annexe B**.

1.1 Caractérisation de la position d'un plan quelconque et position du soleil

Nous introduisons les notations suivantes pour les angles utilisés :

Position du soleil pour un observateur quelconque, Figure 1-1

- φ **Latitude** – position angulaire par rapport à l'équateur, positive vers le nord, négative vers le sud, $\varphi \in [-90^\circ, 90^\circ]$
- δ **Déclinaison** – position angulaire du soleil au zénith, par rapport au plan de l'équateur, positive vers le nord $\delta \in [-23.45^\circ, 23.45^\circ]$.
- ω **Angle horaire** – le déplacement angulaire du soleil par rapport au méridien local vers l'Est ou l'Ouest. Ce déplacement est causé par la rotation de la terre autour de son axe en raison de 15° par heure, ω positif au matin, négatif après midi.
- θ_z **Angle zénithal** – angle entre la verticale du lieu et la position du soleil.
- α_s **Hauteur ou altitude du soleil** – angle entre l'horizon céleste et la position du soleil, $\alpha_s = 90 - \theta_z$
- φ_s ou ψ **Azimut du soleil** – le déplacement angulaire depuis le Sud et la projection sur l'horizon céleste de la position du soleil

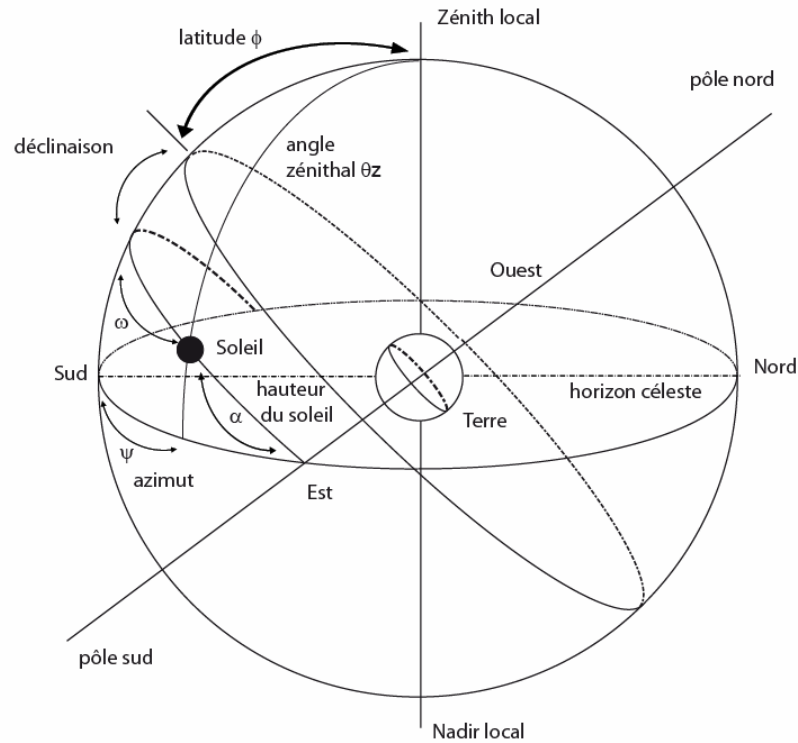


Figure 1-1 : Position du soleil sur la sphère céleste

Caractérisation d'un plan d'orientation quelconque, Figure 1-2 :

- θ **Inclinaison** – l'angle entre le plan de la surface considérée et le plan horizontal $\theta \times [0, 180^\circ]$, positive vers le nord, négative vers le sud.
- φ **Azimut du plan** – la déviation de la projection sur le plan horizontal de la droite normale à la surface et le méridien local, zéro pour la direction sud, négative vers l'Est et positive vers l'Ouest, $\varphi \times [-180^\circ, 180^\circ]$
- φ_s / ψ **Azimut du soleil**
- θ **Angle d'incidence** – angle entre le faisceau issu du soleil et la droite normale à la surface

En changeant les valeurs de l'inclinaison et de l'azimut de la surface arbitrairement orientée, nous pouvons avoir les cas particuliers repris au Tableau

1-1

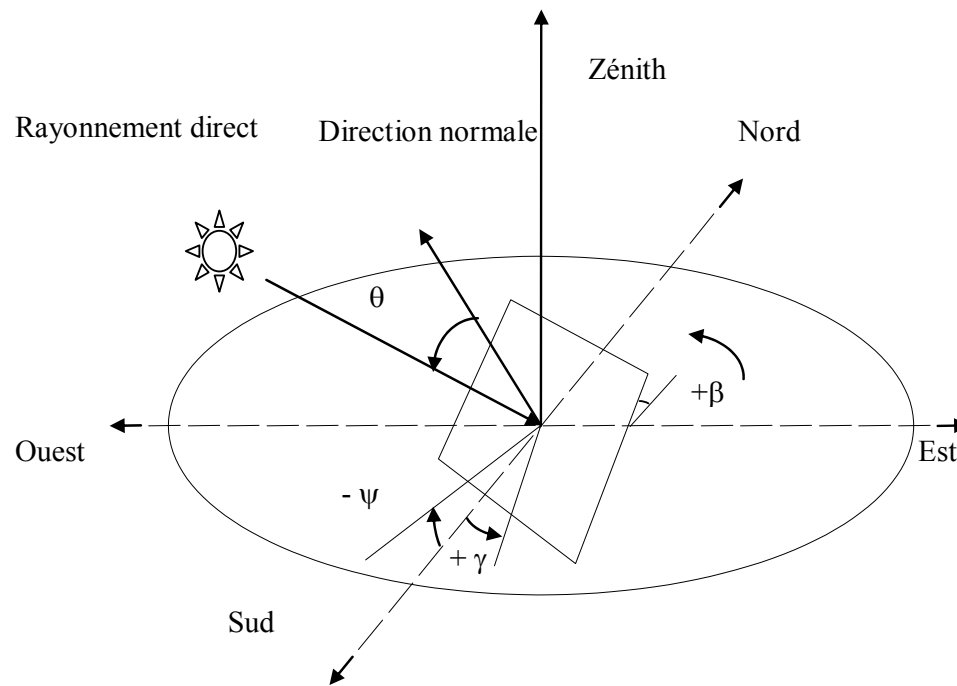


Figure 1-2 : Caractérisation d'un plan d'orientation arbitraire

Tableau 1-1 : Orientation de plans particuliers

Dénomination du plan	β , [deg]	γ , [deg]
▪ Horizontal	0	/
▪ Vertical	90°	
▪ Sud	90°	0
▪ Ouest, Est	90°	-90°, +90°
▪ Nord	90°	$\pm 180^\circ$
▪ Sud-Ouest, Sud-Est	90°	-45°, +45°
▪ Nord-Ouest, Nord-Est	90°	-135°, +135°
▪ Plan Sud, incliné d'un angle φ	φ	0
▪ Plan Sud, incliné d'un angle $90+\varphi$	$90+\varphi$	0

Remarque

La convention adoptée pour la direction des angles, positive ou négative, est celle utilisée par Iqbal [7].

1.1.1 Angle d'incidence sur un plan quelconque

Un plan quelconque est défini par les deux angles (β, γ) , l'angle d'incidence θ est l'angle de la direction du soleil avec la normale au plan donnée par l'équations suivante

$$\cos \theta = A \sin \omega + B \cos \omega + C \quad (1-1)$$

$$A = \sin \beta \sin \gamma \cos \delta \quad (1-2)$$

$$B = (\sin \beta \cos \gamma \sin \phi + \cos \phi \cos \beta) \cos \delta \quad (1-3)$$

$$C = (-\sin \beta \cos \gamma \cos \phi + \cos \beta \sin \phi) \sin \delta \quad (1-4)$$

Nous remarquons que la solution de l'équation $\cos \theta = 0$, nous permet de définir deux valeurs à savoir l'angle horaire pour le lever et le coucher du soleil, ω_{sr}, ω_{ss} .

Plusieurs formulations par différents auteurs ont été proposées, nous suggérons une approche plus simple pour la solution de $\cos \theta = 0$

$$\cos \theta = 0 \Leftrightarrow A \sin \omega + B \cos \omega + C = 0 \quad (1-5)$$

On suppose que $A \neq 0$ et $B \neq 0$, la solution de l'équation (1-5) est la solution de l'équation caractéristique suivante :

$$t^2 - \frac{2p}{q+r}t + \frac{p-r}{p+r} = 0 \quad (1-6)$$

avec $\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) = t$, $p = A$, $q = B$, $r = -C$

Cette méthode est plus simple et facilement programmable. La solution ainsi trouvée est combinée à l'idée suggérée par Capderou [2] à savoir que les angles horaires du lever et le coucher du soleil effectives ω_{sr}, ω_{ss} sur un plan quelconque doivent être compris entre les angles horaires du lever et du coucher du soleil sur une surface horizontale $\omega_{sr}^h, \omega_{ss}^h$. Cette idée est traduite par les équations suivantes :

$$\omega \in [\omega_{sr}^h, \omega_{ss}^h] \Leftrightarrow \cos \theta \geq 0 \quad (1-7)$$

$$\omega \in [\omega_{sr}, \omega_{ss}] \Leftrightarrow \alpha_s \geq 0 \quad (1-8)$$

$$\omega \in [\omega_{sr}, \omega_{ss}] = [\omega_{sr}^h, \omega_{ss}^h] \cap [\omega_{sr}, \omega_{ss}] \Leftrightarrow \cos \theta \geq 0 \text{ and } \alpha_s \geq 0 \quad (1-9)$$

Le lever et le coucher du soleil sur un plan horizontal :

$$\omega_{sr}^h = \arccos(-\tan g \delta \cdot \tan \varphi), \quad \omega_{ss}^h = -\omega_{sr}^h \quad (1-10)$$

ω_{sr} angle horaire du lever du soleil, [deg].

ω_{ss} angle horaire du coucher du soleil, [deg]

Un paramètre essentiel pour estimer le rayonnement solaire incident sur un plan quelconque est le rayonnement extraterrestre ou hors atmosphère défini ci-dessous.

1.2 Rayonnement hors atmosphère

Pour l'estimation du rayonnement hors atmosphère ou extraterrestre sur un plan quelconque il existe deux approches selon Capderou [2] et selon Iqbal [7]. La deuxième approche est nettement plus simple à programmer et très efficace, rapidité de calcul.

1.2.1 Rayonnement hors atmosphère sur un plan quelconque

Comme le suggère Capderou [2] la notation suivante est adoptée à savoir que : à la place de « puissance du rayonnement » on peut parler « d'éclairement » et à la place « d'énergie ou rayonnement » on peut utiliser « irradiation » synonyme de « dose de rayonnement », intégrale d'éclairement par rapport au temps. Le rayonnement extraterrestre, ou hors atmosphère, reçu sur un plan donné est le rayonnement qui serait reçu sans présence d'atmosphère [2].

L'irradiation extraterrestre sur un plan quelconque sera formulée selon des unités de temps différents : **horaire, journalière, mensuelle.**

1.2.1.1 Irradiation extraterrestre horaire sur un plan quelconque

Pour une journée quelconque l'irradiation extraterrestre notée $I_{o\beta\gamma}$ est donnée par l'équation suivante :

$$I_{o\beta\gamma} = I_{sc} \cdot E_0 \cdot \cos \theta \quad (1-11)$$

$I_{o\beta\gamma}$ irradiation extraterrestre sur un plan quelconque, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \text{ h}) = (1/3.6) \text{ W}/\text{m}^2$

I_{sc} constante solaire = $1366.1 \diamond 1 \%$ $\text{W}/\text{m}^2 = 4.921 \text{ MJ}/\text{m}^2 \text{ h} = 4921 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \text{ h})$

E_0 correction de distance Terre-Soleil

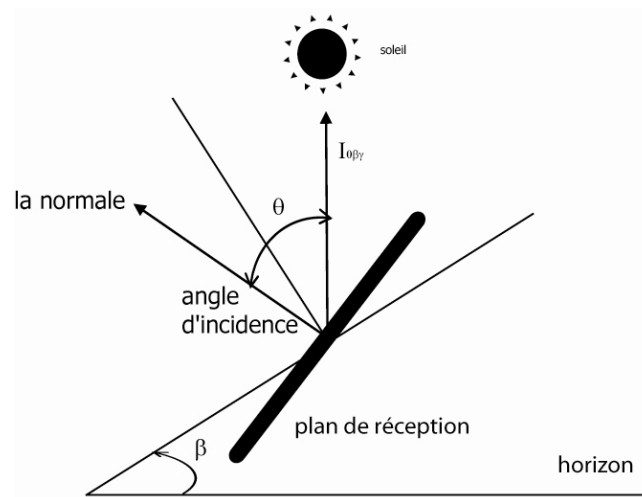


Figure 1-3 : Rayonnement extraterrestre sur un plan quelconque

L'irradiation (quantité d'énergie) $dI_{0\beta\gamma}$ pendant un court laps de temps dt s'écrit :

$$dI_{0\beta\gamma} = I_{sc} E_0 \cos(\theta) dt \quad (1-12)$$

Il est judicieux de convertir le temps en angle horaire ainsi

$$dt = (12 / \pi) \omega \quad (1-13)$$

ω angle horaire, [rad]

L'irradiation entre deux instants ω_1 et ω_2 s'écrit

$$I_{0\beta\gamma} = \frac{12}{\pi} I_{sc} \cdot E_0 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \cos \theta \cdot d\omega \cdot \quad (1-14)$$

La valeur de l'irradiation centrée sur 1h autour de l'angle horaire ω_i s'écrit :

$$I_{0\beta\gamma} = I_{sc} E_0 \left[(\sin \phi \cos \beta - \cos \phi \sin \beta \cos \gamma) \sin \delta + (\cos \phi \cos \beta + \sin \phi \sin \beta \cos \gamma) \cos \delta \cos \omega_i + \cos \delta \sin \beta \sin \gamma \sin \omega_i \right] \quad (1-15)$$

Soit $\bar{I}_{0\beta\gamma}$ la moyenne sur toutes les heures, de l'irradiation reçue pour le même temps local apparent sur une période d'un mois :

$$\bar{I}_{0\beta\gamma} = \frac{\sum_{n_1}^{n_2} I_{0\beta\gamma}}{n_2 - n_1} \quad (1-16)$$

n_1 le numéro du jour du début du mois

n_2 le numéro du jour de la fin du mois

1.2.1.2 Irradiation journalière sur un plan quelconque

L'irradiation extraterrestre journalière sur un plan quelconque notée $H_{0\beta\gamma}$ est la somme de l'irradiation horaire sur la période de 24 heures :

$$H_{0\beta\gamma} = \frac{12}{\pi} I_{sc} \cdot E_0 \int_{\omega_{sr}}^{\omega_{ss}} \cos \theta \cdot d\omega \quad (1-17)$$

Le développement de l'intégrale nous donne la relation suivante :

$$H_{0\beta\gamma} = \frac{12}{\pi} I_{sc} E_0 \left[\begin{array}{l} (\sin \phi \sin \delta \cos \beta |\omega_{ss} - \omega_{sr}| - \sin \delta \cos \phi \sin \beta \cos \gamma |\omega_{ss} - \omega_{sr}| \\ + \cos \phi \cos \delta \cos \beta |\sin \omega_{ss} - \sin \omega_{sr}| + \sin \phi \sin \beta \cos \gamma \cos \delta |\sin \omega_{ss} - \sin \omega_{sr}| \\ + \cos \delta \sin \beta \sin \gamma |\cos \omega_{ss} - \cos \omega_{sr}| \end{array} \right] \quad (1-18)$$

$H_{0\beta\gamma}$ irradiation extraterrestre sur un plan quelconque, MJ/(m² jour) = (10³/3.6) Wh/m²

Remarque

L'unité de $H_{0\beta\gamma}$ est Wh/m², l'introduction du terme « jour » permet de comprendre que la valeur est calculée est obtenue pour un jour complet, du lever au coucher du soleil

Les expressions de ω_{sr} et de ω_{ss} ont été traitées au paragraphe précédent, dans cette expression ω_{sr} et ω_{ss} sont en radians.

1.2.1.3 Irradiation extraterrestre mensuelle sur un plan quelconque

La moyenne mensuelle de l'irradiation journalière extraterrestre sur un plan quelconque $\overline{H}_{0\beta\gamma}$ est définie par l'équation suivante :

$$\overline{H}_{0\beta\gamma} = \frac{\sum_{n_1}^{n_2} H_{0\beta\gamma}}{n_2 - n_1} \quad (1-19)$$

Pour visualiser la variation d l'irradiation extraterrestre mensuelle, nous avons choisi deux sites ; la ville d'Alger (Latitude 36°.43' Nord) et Ghardaïa (Latitude 32°.38' Nord, Longitude 3°.46' Est, Altitude 450 mètre), pour un plan horizontal, un plan vertical sud, plan sud incliné de 32°.38' pour Ghardaïa et 36°.43' pour Alger.

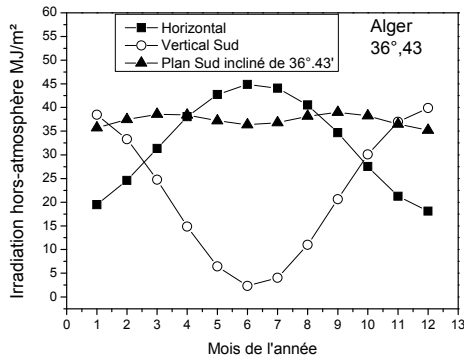


Figure 1-4 : Irradiation hors atmosphère pour la ville d'Alger

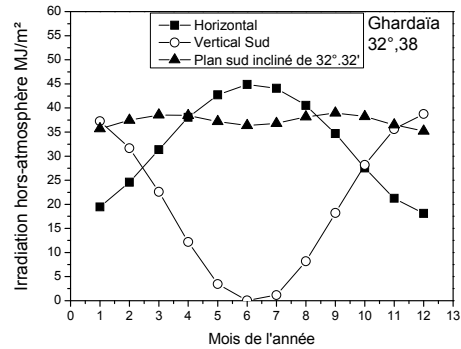


Figure 1-5 : Irradiation hors atmosphère pour la ville de Ghardaïa

Pour comparer la puissance du rayonnement hors atmosphère pour un plan incliné, il est intéressant d'avoir comme référence le rayonnement par rapport à un plan horizontal. En effet, il s'agit de calculer le rapport du rayonnement hors atmosphère pour un plan incliné sur le même rayonnement pour un plan horizontal.

On définit le facteur géométrique horaire et journalier pour le rayonnement extraterrestre valable aussi pour le rayonnement en présence d'atmosphère.

1.2.1.4 Facteur géométrique horaire

Le facteur géométrique horaire est le rapport du rayonnement hors atmosphère horaire d'un plan incliné sur celui d'un plan horizontal

$$r_b = \frac{I_{0\beta\gamma}}{I_0} = \frac{I_{sc} \cdot E_0 \cdot \cos \theta}{I_{sc} \cdot E_0 \cdot \cos \theta_z} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_z} \quad (1-20)$$

I_0 irradiation horaire extraterrestre sur un plan horizontal, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \text{ h}) = (1/3.6) \text{ W}/\text{m}^2$

On peut aussi utiliser une moyenne mensuelle pour toutes les heures

$$\bar{r}_b = \frac{\bar{I}_{0\beta\gamma}}{\bar{I}_0} \quad (1-21)$$

Avec \bar{I}_0 la moyenne sur toutes les heures, de l'irradiation reçue pour le même temps local apparent sur une période d'un mois pour un plan horizontal.

$$\bar{I}_0 = \frac{\sum_{n_1}^{n_2} I_0}{n_2 - n_1} \quad (1-22)$$

1.2.1.5 Facteur géométrique quotidien

Le facteur géométrique quotidien est le rapport du rayonnement hors atmosphère journalier d'un plan incliné sur celui d'un plan horizontal

$$R_b = \frac{H_{0\beta\gamma}}{H_0} \quad (1-23)$$

H_0 irradiation journalière extraterrestre sur un plan horizontal, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \text{ h}) = (1/3.6) \text{ W}/\text{m}^2$

On peut aussi utiliser la moyenne mensuelle de l'irradiation journalière extraterrestre

$$\bar{R}_b = \frac{\bar{H}_{0\beta\gamma}}{\bar{H}_0} \quad (1-24)$$

Avec \bar{H}_0 la moyenne mensuelle de l'irradiation hors atmosphère sur un plan horizontal.

$$\bar{H}_0 = \frac{\sum_{n_1}^{n_2} \bar{H}}{n_2 - n_1} \quad (1-25)$$

1.3 Estimation des composantes du rayonnement solaire

L'estimation des composantes du rayonnement solaire repose, en grande partie, en la mise en équation des phénomènes atténuation du flux énergétique issu du soleil.

1.3.1 Atténuation du rayonnement

Le Soleil fournit à la terre de l'énergie sous la forme d'un rayonnement visible. La moitié de ce rayonnement est soit réfléchi par les nuages et la surface terrestre, soit absorbée par l'atmosphère. L'autre moitié est absorbée par les océans et la surface terrestre ; elle est alors transformée en chaleur sous la forme d'un rayonnement infrarouge qui est renvoyé vers l'espace et qui réchauffe l'atmosphère.

Le rayonnement reçu au sol se compose en :

1. rayonnement direct – les rayons, parallèles, viennent directement du soleil, plus ou moins atténuée (par l'absorption ou la diffusion)

2. rayonnement diffus – rayonnement non isotrope (provient de toutes les directions)
3. le rayonnement direct additionné du diffus engendrent le rayonnement dit global

Lorsque le rayonnement solaire pénètre l'atmosphère terrestre, il subit plusieurs atténuations avant d'atteindre le sol, Figure 1-6.

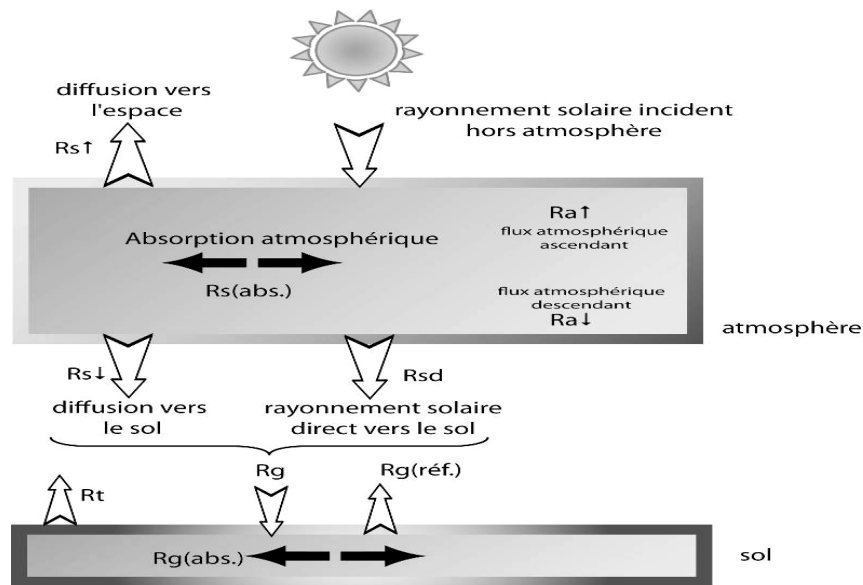


Figure 1-6 : Rayonnement incident, diffus et absorbé

L'atténuation du rayonnement solaire dépend :

- Le trajet optique du rayonnement dans l'atmosphère
- La nature et la concentration des particules constituent l'atmosphère

On peut classer l'atténuation du rayonnement solaire en deux types :

- Atténuation par absorption. Le rayonnement absorbé est transformé en chaleur
- Atténuation par diffusion. Le rayonnement diffusé est rayonné dans l'espace pour être à nouveau diffusé vers le sol ou vers le ciel, absorbé ou transmis

Le rayonnement absorbé est transformée en chaleur et disparaît du bilan radiatif du soleil utilisable au sol. Le rayonnement diffusé est rayonné dans l'espace pour être à nouveau diffusé vers le sol ou vers le ciel, absorbé ou transmis.

Remarque

Les différents types de diffusion et les modèles d'estimation du rayonnement solaire sont exposés en **Annexe C**.

1.3.2 Rayonnement solaire pour un plan d'inclinaison arbitraire

1.3.2.1 Les Flux radiatifs

L'interaction énergétique entre la Terre et le Soleil, engendre un mouvement continu des flux radiatifs. Ce mouvement dépend de la valeur énergétique intrinsèque du rayonnement solaire, et l'importance de l'atténuation que subit ce rayonnement lors dans son trajet de l'espace via la couche atmosphérique. Plusieurs auteurs, s'accordent à schématiser les flux radiatifs comme la conjugaison du rayonnement solaire, du rayonnement atmosphérique et rayonnement terrestre.

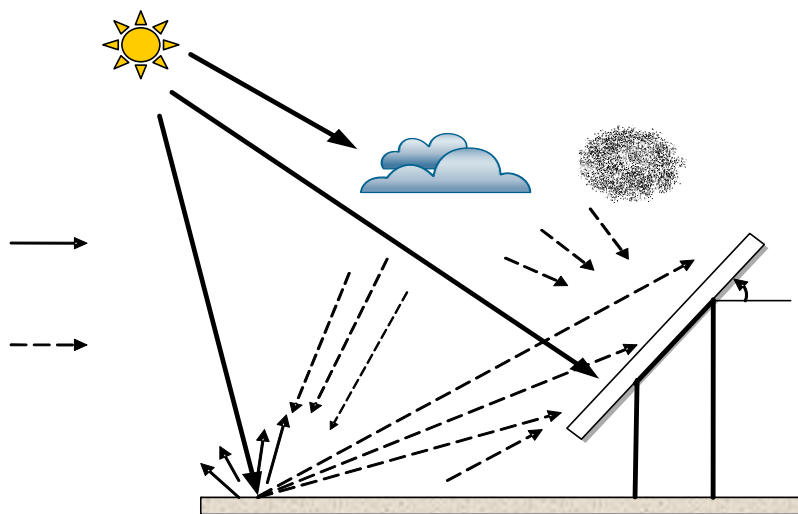


Figure 1-7 : Incidence du rayonnement solaire sur un plan incliné.

D'après la Figure 1-7, on distingue les entités suivantes :

- Le rayonnement direct qui traverse l'atmosphère sans subir de modifications.
- Le rayonnement diffus qui résulte de la diffraction de la lumière par les nuages et les molécules diverses en suspension dans l'atmosphère, diffusion par le ciel
- Le rayonnement diffus provenant de la réflexion par le sol

Le rayonnement global, la dose d'énergie reçue par un plan, résulte d'un bilan énergétique simple : Le rayonnement global est la somme du rayonnement direct et diffus.

1.3.2.2 Rayonnement direct incident sur un plan quelconque

Le rayonnement direct incident sur un plan quelconque est associé au rayonnement direct sur une surface horizontale par l'intermédiaire du facteur géométrique définit pour le rayonnement hors atmosphère.

1.3.2.2.1 Le rayonnement horaire direct sur un plan horizontal

Le rayonnement direct horaire sur un plan quelconque $I_{Direct,\beta\gamma}$ se déduit de l'équation suivante [7] :

$$I_{Direct,\beta\gamma} = I_{Direct,Hor} \cdot r_b \quad (1-26)$$

On peut aussi utiliser, comme pour l'irradiation hors atmosphère, une moyenne mensuelle pour toutes les heures

$$\bar{I}_{Direct,\beta\gamma} = \bar{I}_{Direct,Hor} \cdot \bar{r}_b \quad (1-27)$$

Ave $\bar{I}_{Direct,\beta\gamma}$ la moyenne sur toutes les heures, de l'irradiation reçue pour le même temps local apparent sur une période d'un mois pour un plan quelconque

1.3.2.2.2 Le rayonnement direct sur un plan horizontal quotidien

Le rayonnement direct quotidien sur un plan horizontal $H_{Direct,\beta\gamma}$ se déduit de l'équation suivante [7] :

$$H_{Direct,\beta\gamma} = H_{Direct,Hor} \cdot R_b \quad (1-28)$$

avec

$$H_{Direct,\beta\gamma} = \int_{Jour} I_{Direct,\beta\gamma} dt \quad (1-29)$$

On peut aussi utiliser la moyenne mensuelle de l'irradiation journalière

$$\bar{H}_{Direct,\beta\gamma} = \bar{H}_{Direct,Hor} \cdot \bar{R}_b \quad (1-30)$$

avec $\bar{H}_{Direct,\beta\gamma}$ la moyenne mensuelle de l'irradiation hors atmosphère sur un plan horizontal.

1.3.2.3 Rayonnement diffus provenant du sol

Le sol réfléchit le rayonnement incident vers le ciel et vers le plan de réception. L'intensité de réflexion dépend de l'albédo du sol (l'albédo étant le pourcentage de lumière solaire incidente réfléchi par l'objet). On suppose que la réflexion est isotrope, c'est-à-dire que la direction et l'intensité du rayonnement réfléchi sont les mêmes pour toutes les directions.

1.3.2.3.1 Rayonnement horaire diffus provenant du sol

Le rayonnement horaire diffus isotrope provenant du sol, incident sur le plan, est déduit de l'équation suivante :

$$I_{sol,r}^{diffus} = \frac{1}{2} I_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) \quad (1-31)$$

ρ_g albédo du sol, I_{Hor} rayonnement global horaire sur un plan horizontal

$$I_{Hor} = I_{Direct,Hor} + I_{Diffus,Hor} \quad (1-32)$$

1.3.2.3.2 Rayonnement quotidien diffus provenant du sol

Le rayonnement quotidien isotrope provenant du sol, incident sur le plan, est déduit de l'équation suivante :

$$H_{sol,r}^{diffus} = \frac{1}{2} H_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) \quad (1-33)$$

H_{Hor} Le rayonnement global quotidien sur un plan horizontal

$$H_{Hor} = H_{Direct,Hor} + H_{Diffus,Hor} \quad (1-34)$$

1.3.2.4 Rayonnement diffus provenant du ciel

La mise en équation du rayonnement diffus provenant du ciel est plus complexe par rapport au rayonnement direct et diffus du sol. Cette complexité est attribuée à la difficulté de caractériser l'état du ciel par un modèle fidèle qui prend en compte les variations météorologiques d'un site donné.

La plupart des auteurs s'accordent à postuler, que l'état du ciel peut-être résumé suivant les cas ci-dessous :

- Un ciel totalement couvert par les nuages, le rayonnement diffus est important
- Un ciel partiellement couvert

- Un ciel clair, le diffus est nul.

Dans le cas d'un ciel partiellement couvert, la modélisation devient extrêmement difficile à cause de l'inhomogénéité des propriétés optiques des différents nuages en présence, et de leur répartition spatiale variable en fonction du temps.

La plupart des auteurs ont adopté trois types de modèle pour le calcul du rayonnement diffus provenant du ciel :

- Modèle circumsolaire, Figure 1-8, la composante du rayonnement diffus est directionnelle, avec le même angle d'incidence que le direct [2]
- Modèle isotropique, Figure 1-9, le rayonnement est uniforme provenant de la voûte céleste.
- Modèle anisotropique, Figure 1-10, ce modèle introduit l'état du ciel dans la modélisation du rayonnement.

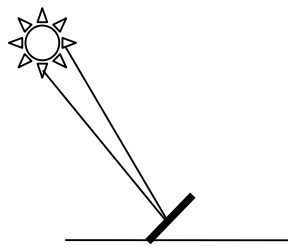


Figure 1-8 : Modèle circumsolaire

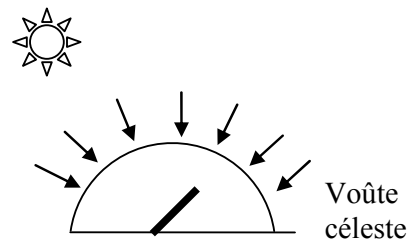


Figure 1-9 : Modèle isotropique.

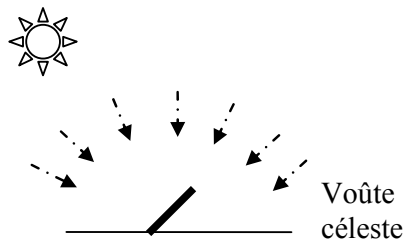


Figure 1-10 : Modèle anisotropique

Pour les besoins de la modélisation nous avons choisi d'utiliser le modèle isotropique pour la composante du rayonnement diffus provenant du ciel.

1.3.2.4.1 Rayonnement horaire diffus provenant du ciel sur un plan quelconque

Le Rayonnement horaire diffus provenant du ciel sur un plan quelconque est donné par l'équation suivante :

$$I_{Diffus,ciel} = \frac{1}{2} I_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) \quad (1-35)$$

1.3.2.4.2 Rayonnement quotidien diffus provenant du ciel sur un plan quelconque

Le rayonnement quotidien diffus provenant du ciel sur un plan quelconque est donné par l'équation suivante :

$$H_{Diffus,ciel} = \frac{1}{2} H_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) \quad (1-36)$$

1.4 Rayonnement global incident sur un plan quelconque

Après avoir établi les formules pour l'estimation des composants du rayonnement solaire, le rayonnement global s'obtient par le bilan énergétique du rayonnement direct et diffus.

1.4.1 Rayonnement global horaire incident sur un plan quelconque

Le rayonnement global horaire incident sur un plan quelconque est la somme du rayonnement horaire direct et diffus, nous obtenons l'équation suivante :

$$I_{\beta\gamma} = I_{Direct,\beta\gamma} + I_{sol,r}^{diffus} + I_{Diffus,ciel} \quad (1-37)$$

$$I_{\beta\gamma} = I_{Direct,Hor} \cdot r_b + \frac{1}{2} I_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) + \frac{1}{2} I_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) \quad (1-38)$$

Il est intéressant et utile de calculer la moyenne mensuelle pour toutes les heures, nous avons la formule suivante :

$$\bar{I}_{\beta\gamma} = \bar{I}_{Direct,Hor} \cdot \bar{r}_b + \frac{1}{2} \bar{I}_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) + \frac{1}{2} \bar{I}_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) \quad (1-39)$$

$\bar{I}_{Direct,Hor}$ moyenne mensuelle horaire du rayonnement direct sur un plan horizontal

\bar{I}_{Hor} moyenne mensuelle horaire du rayonnement global sur un plan horizontal

$I_{Diffus,Hor}$ moyenne mensuelle horaire du diffus sur un plan horizontal

1.4.2 Rayonnement global quotidien incident sur un plan quelconque

Le rayonnement global horaire incident sur un plan quelconque est la somme du rayonnement quotidien direct et diffus, nous obtenons l'équation suivante :

$$H_{\beta\gamma} = H_{Direct,\beta\gamma} + H_{sol,r}^{diffus} + H_{Diffus,ciel} \quad (1-40)$$

$$H_{\beta\gamma} = H_{Direct,Hor} \cdot R_b + \frac{1}{2} H_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) + \frac{1}{2} H_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) \quad (1-41)$$

On peut aussi utiliser la moyenne mensuelle de l'irradiation journalière $\overline{H}_{\beta\gamma}$

$$\overline{H}_{\beta\gamma} = \overline{H}_{Direct,Hor} \cdot \overline{R}_b + \frac{1}{2} \overline{H}_{Hor} \overline{\rho}_g (1 - \cos \beta) + \frac{1}{2} \overline{H}_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) \quad (1-42)$$

$\overline{H}_{Direct,Hor}$	moyenne mensuelle du rayonnement direct sur un plan horizontal
\overline{H}_{Hor}	moyenne mensuelle du rayonnement global sur un plan horizontal
$\overline{H}_{Diffus,Hor}$	moyenne mensuelle du diffus sur un plan horizontal

Les valeurs des irradiances calculées sont des valeurs instantanées, pour obtenir les valeurs horaires il faut intégrer chaque équation par rapport au temps, autour d'une valeur centrale. Ainsi l'irradiation horaire directe sur un plan horizontal s'obtient par l'intégration suivante $\int_{1heure} I_{Direct,normal} \cos(\theta_z) dt$, cette procédure est facile mais lourde et coûteuse en temps de calcul, il faut savoir qu'autant la précision est améliorée localement par l'intégration en fonction du temps, autant l'approximation qui préconise l'utilisation des valeurs instantanées comme des données horaires n'affectent pas les calculs. Nous avons choisi d'utiliser directement les valeurs instantanées comme valeurs horaires, ce choix est d'autant plus valable grâce à l'algorithme de Bird [7] utilisé.

Il est possible de calculer la valeur du rayonnement quotidien sur une surface horizontale H_{Hor} , par l'équation fondamentale suivante : $H_{Hor} = \int_{jour} I_{Hor} dt$

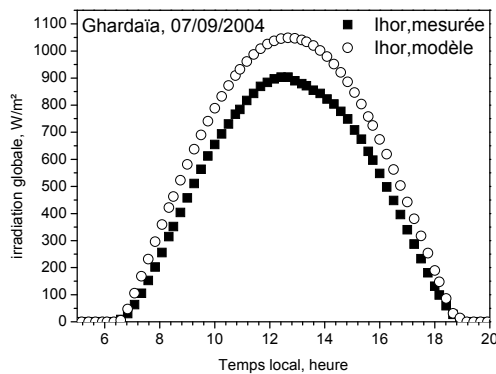
Nous avons appliqué l'équation (1-42) pour un plan horizontal, au site de la ville de Ghardaïa dont les coordonnées sont : Latitude 32° 23', Longitude 3°49' (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3 [2]

Pour valider la concordance du modèle avec les données de mesures, nous avons confronté les valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales pour un jour clair (sans présence du nuage). Les résultats sont regroupés Figure 1-11,

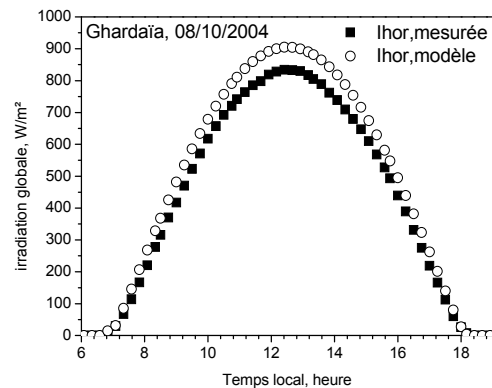
Figure 1-12, pour les différents jours nous avons calculé le coefficient de régression R^2 et le coefficient de régression ajusté $R^2_{aju.}$, nous obtenons des valeurs de R^2 autour de 0.99, cela prouve que le modèle représente globalement le phénomène.

Remarque

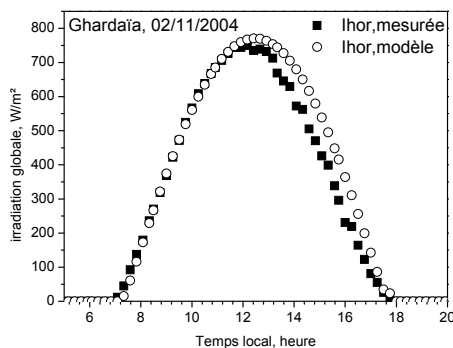
Les données mesurées et les valeurs calculées par le modèle sont de 288 points pour chaque jour, l'intervalle de temps varie de 5 min de 0 h à 24 h, pour une présentation claire graphiquement nous avons réduit les points à 58.



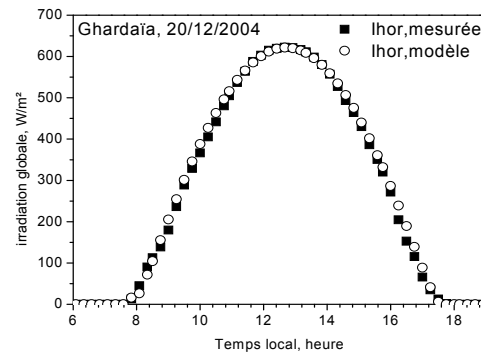
$$R^2=0.99801, R^2_{aju.}= 0.99800, \sigma=15.20715$$



$$R^2=0.99944, R^2_{aju.}= 0.99944, \sigma=7.43907$$

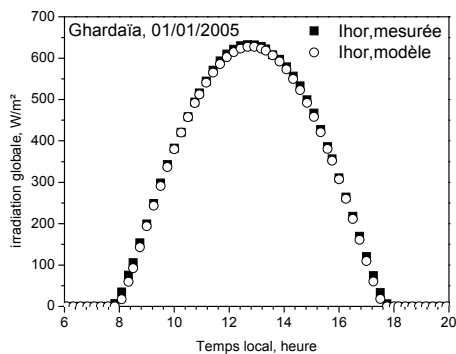


$$R^2=0.98663, R^2_{aju.}= 0.98659, \sigma=31.43284$$

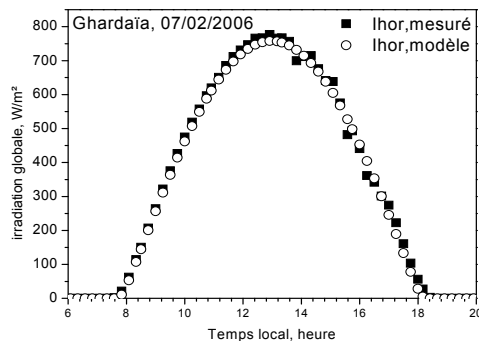


$$R^2=0.99843, R^2_{aju.}= 0.99843, \sigma=8.95432$$

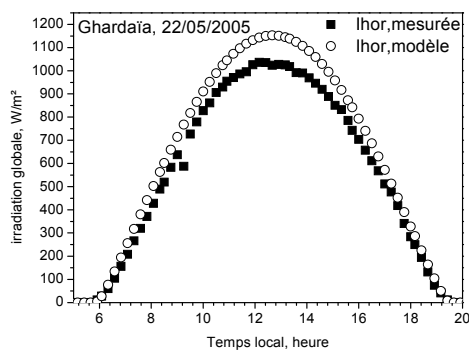
Figure 1-11 : Irradiation globale pour le site de Ghardaïa,
Latitude 32° 23', Longitude 3°49' (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3



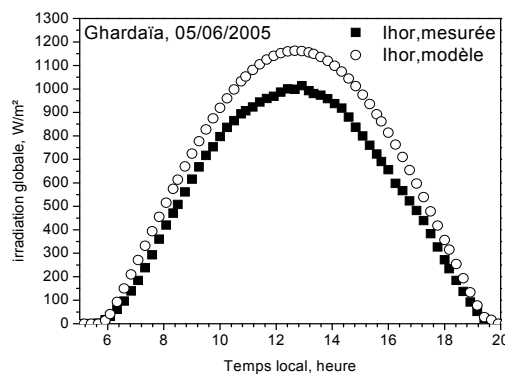
$$R^2=0.99973, R^2_{aju.}= 0.99973, \sigma = 3.83960$$



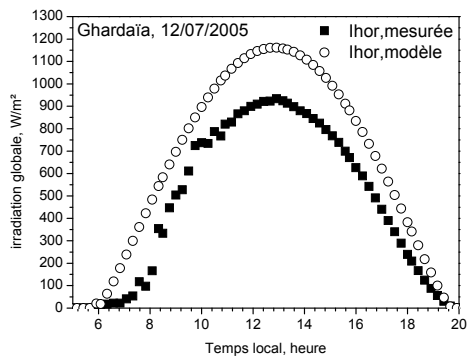
$$R^2=0.99856, R^2_{aju.}= 0.99855, \sigma = 10.91170$$



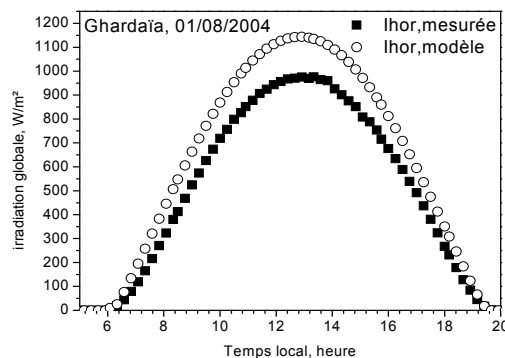
$$R^2=0.99932, R^2_{aju.}= 0.99931, \sigma =10.48772$$



$$R^2=0.99821, R^2_{aju.}= 0.99821, \sigma =16.25915$$



$$R^2=0.98111, R^2_{aju.}= 0.98105, \sigma =49.14671$$



$$R^2=0.99821, R^2_{aju.}= 0.99820, \sigma =16.35391$$

Figure 1-12 : Irradiation globale pour le site de Ghardaïa,
Latitude 32° 23', Longitude 3°49' (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3

1.5 Inclinaison et orientation optimales des capteurs solaires

Dans le dimensionnement des installations solaires, l'objectif est d'atteindre la réception de la quantité maximale de rayonnement solaire, c'est une priorité d'orienter les capteurs de manière optimale, c'est-à-dire trouver les valeurs de l'angle d'inclinaison et l'azimut du plan capteur.

Une des solutions les plus efficaces mais plus onéreuses, c'est d'implémenter un système de suivi automatique à deux axes, **Figure 1-13**. Les systèmes de course-poursuite, à simple axe, pivotent sur leur axe pour dépister le soleil faisant face à l'est le matin et à l'ouest l'après-midi. L'angle d'inclinaison de cet axe est égal à l'angle de latitude du site parce que cet axe doit être toujours parallèle avec l'axe polaire. En conséquence pour ce type de systèmes un réglage saisonnier de l'angle d'inclinaison est nécessaire.

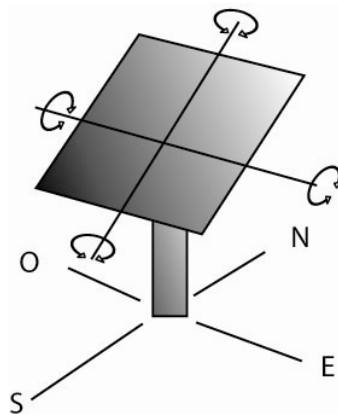


Figure 1-13 : Système élémentaire d'orientation des panneaux solaire.

L'idée de base pour une orientation optimale des capteurs est d'obtenir un angle d'incidence maximal [1]. Trois cas sont à considérer ; Inclinaison fixe avec rotation sur un axe vertical, une seule rotation possible sur un axe quelconque, deux axes de rotation, Figure 1-14

Pour les trois cas possibles nous présentons les différentes équations établit par Braun & Mitchell [1], Tableau 1-2.

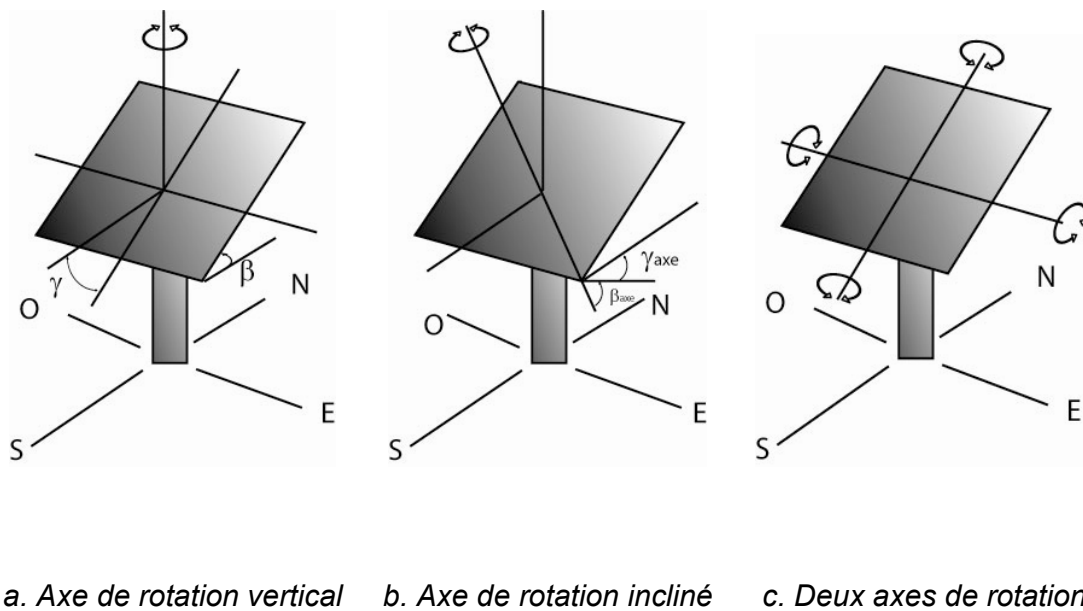


Figure 1-14 : Axe de rotation possible pour un plan incliné

Tableau 1-2 : Orientation optimale des capteurs

Axe de rotation	Azimut du plan	Inclinaison du plan
1. Axe vertical, inclinaison fixe	$\gamma = \gamma_s$	/
2.a Axe horizontal, surface parelle à l'axe. γ_{axe} Azimut de l'axe de rotation, Figure 1-14b	$\gamma = \gamma_{axe} + 90^\circ$ si $\gamma_s - \gamma_{axe} \geq 0$ $\gamma = \gamma_{axe} - 90^\circ$ si $\gamma_s - \gamma_{axe} < 0$	$\beta = \beta_0 + k \cdot 180^\circ$ $\beta_0 = \tan^{-1}(\tan \theta_z \cos(\gamma_s - \gamma))$ $k = \begin{cases} 0 & \text{si } \beta_0 \geq 0 \\ 1 & \text{autre cas} \end{cases}$
2.b Axe de rotation incliné, surface parelle à l'axe. β_{axe} inclinaison de l'axe de rotation. θ_{axe} angle d'incidence de l'axe de rotation, Figure 1-14b	$\gamma = \gamma_0 + k_1 \cdot k_2 \cdot 180^\circ$ $\gamma_0 = \gamma_{axe} + \tan^{-1} \left[\frac{\sin \theta_z \sin(\gamma_s - \gamma_{axe})}{\cos \theta_{axe} \sin \beta_{axe}} \right]$ $k_1 = \begin{cases} 0 & \text{si } (\gamma_0 - \gamma_{axe})(\gamma_s - \gamma_{axe}) \geq 0 \\ 1 & \text{autre cas} \end{cases}$ $k_2 = \begin{cases} 1 & \text{si } (\gamma_s - \gamma_{axe}) \geq 0 \\ -1 & \text{autre cas} \end{cases}$	$\beta = \beta_0 + k \cdot 180^\circ$ $\beta_0 = \tan^{-1} \left[\frac{\tan \beta_{axe}}{\cos(\gamma - \gamma_{axe})} \right]$ $k = \begin{cases} 0 & \text{si } \beta_0 \geq 0 \\ 1 & \text{autre cas} \end{cases}$
3. Deux axes de rotation.	$\gamma = \gamma_s$	$\beta = \theta_z$

Ces équations découlent de la résolution de l'équation suivante pour les trois cas considérés au Tableau 1-2 :

$$\frac{\partial \cos \theta}{\partial x} = 0 \quad (1-43)$$

$$x = \beta \text{ ou } x = \gamma$$

En raison de la position du soleil durant la journée, les capteurs solaires seront orientés dans la mesure du possible vers le sud pour un site dans l'hémisphère nord ou vers le nord pour un site dans l'hémisphère sud. Ainsi, dans le cas pratique et économique l'utilisation d'un panneau photovoltaïque avec un seul degré de liberté de rotation par rapport à l'angle d'inclinaison, on opte pour une valeur de l'angle azimutal du panneau égal à zéro ; l'angle d'inclinaison déduit du Tableau 1-2 est égal à :

$$\beta_0 = \tan^{-1}(\tan \theta_z \cos(\gamma_s)) \quad (1-44)$$

$$\beta_{opt} = \beta_0 + k \cdot 180^\circ$$

$$k = \begin{cases} 0 & \text{si } \beta_0 \geq 0 \\ 1 & \text{autre cas} \end{cases}$$

Cette démarche nécessite une mise à jour quotidienne de l'orientation des panneaux, soit par un système automatisé d'orientation, ce qui n'est pas recommandé pour des applications à échelle réduite ou à cause des contraintes économiques et technologiques, soit par intervention humaine. Dans ce dernier cas, il faut décider d'un critère d'orientation ; nous avons choisi d'utiliser l'orientation optimale prédite par l'équation (1-43) et d'effectuer une moyenne mensuelle ou saisonnière pour l'inclinaison qui nous permet d'atteindre la valeur maximale de l'irradiation solaire. Pour les sites dont les données météorologiques ne sont pas disponibles, nous choisissons d'effectuer une moyenne algébrique mensuelle et trimestrielle sur la valeur de l'inclinaison optimale.

Nous proposons de visualiser l'angle d'inclinaison optimal pour différent temps solaire, pour chaque mois, l'angle retenu comme orientation définitive correspond au passage du soleil au zénith à 12 h TSV (Temps Solaire Vrai).

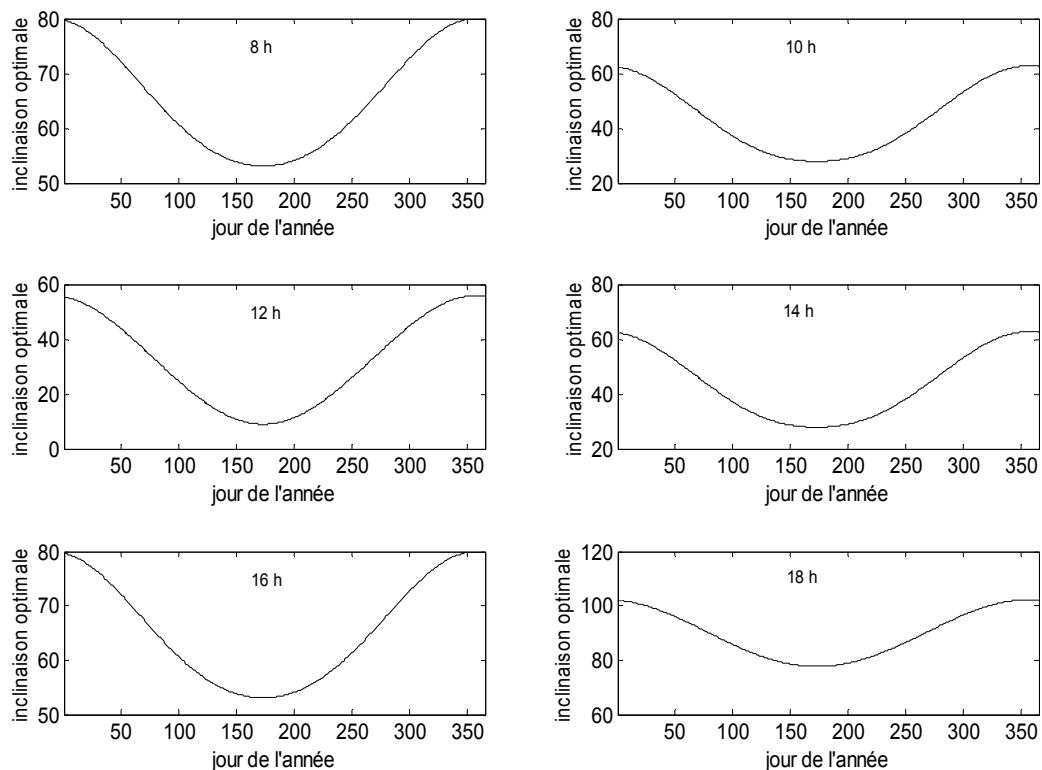


Figure 1-15 : Angle d'optimisation optimal pour le site de Ghardaïa, en fonction du temps solaire vrai, Latitude $32^{\circ} 23'$, Longitude $3^{\circ} 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3

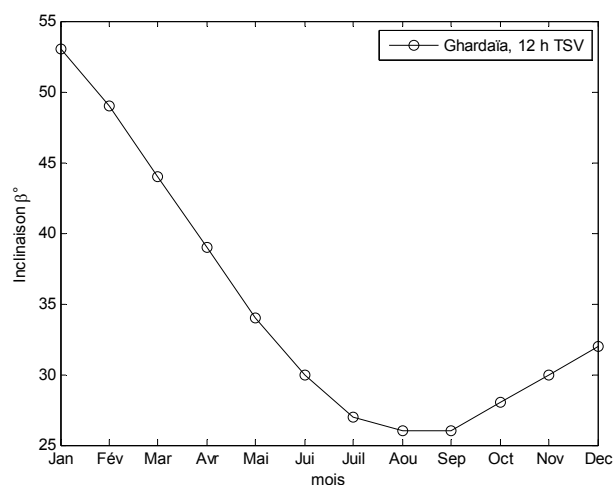


Figure 1-16 : Angle d'optimisation moyen pour le site de Ghardaïa, à 12 h TSV, Latitude $32^\circ 23'$, Longitude $3^\circ 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3.

Le résultat du calcul de l'angle d'optimisation moyen définitif, pour chaque mois, pour le site de Ghardaïa, (Latitude $32^\circ 23'$, Longitude $3^\circ 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3) est regroupé au Tableau 1-3

Tableau 1-3 : Angle d'optimisation retenue pour chaque mois et trimestriel au site de Ghardaïa, (Latitude $32^\circ 23'$, Longitude $3^\circ 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3)

Mois	$\beta_{opt}, \gamma = 0$	Trimestre	$\beta_{opt}, \gamma = 0$
Janvier	53°	Janvier – Mars	49°
Février	49°	Avril – Juin	34°
Mars	44°	Juillet –	26°
Avril	39°	Septembre	30°
Mai	34°	Octobre -	
Juin	30°	Décembre	
Juillet	27°		
Août	26°		
Septembre	26°		
Octobre	28°		
Novembre	30°		
Décembre	32°		

1.6 Estimation du rayonnement global à travers un vitrage

Pour le rayonnement global sur un plan incliné il faut tenir compte du phénomène de réflexion causé par le vitrage qui protège les cellules du panneau photovoltaïque ou du capteur solaire.

Dans l'estimation du rayonnement solaire global, l'équation (1-40)-(1-42) est définie comme le rayonnement sur le plan récepteur, pour évaluer les performances du capteur solaire il est primordial d'estimer la dose de rayonnement effectivement absorbée, notée H_{abs} .

Dans le but de prendre en compte tous les facteurs qui permettent de calculer la dose de rayonnement absorbée par le panneau, nous proposons la démarche basée sur l'idée de DeSoto [4], qui se résume sur l'introduction d'un facteur de correction dans l'équation (1-42).

L'interaction du rayonnement incident avec le matériau qui compose le couvercle du panneau, c'est-à-dire le vitrage, induit les phénomènes classiques de réflexion, réfraction et transmission du rayonnement. Nous considérons la transmission, puisque c'est le facteur clé, avec absorption.

L'équation relative au rayonnement global est modifiée suivant la formule proposée par DeSoto [4] pour un panneau à vitrage simple :

$$H_{\beta\gamma} = H_{Direct,Hor} \cdot R_b \cdot K_{\tau\alpha,direct} + \frac{1}{2} H_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) K_{\tau\alpha,diffus} + \frac{1}{2} H_{Diffus \rightarrow Hor} (1 + \cos \beta) K_{\tau\alpha,sol} \quad (1-45)$$

$K_{\tau\alpha,direct}$ coefficient de correction de l'angle d'incidence pour le rayonnement direct

$K_{\tau\alpha,diffus}$ coefficient de correction de l'angle effectif de transmission du diffus isotrope

$K_{\tau\alpha,sol}$ coefficient de correction l'angle effectif de réflexion isotrope du sol

DeSoto [4] , traduit le coefficient de correction K comme le rapport de facteur de transmission à avec un angle d'incidence quelconque ,par rapport au facteur de transmission à incidence normale

$$K = \frac{\tau(\theta)}{\tau(\theta = 0)} \quad (1-46)$$

Il existe une autre méthode plus simple et qui s'apprête à une simulation numérique efficace. Nous supposons que le vitrage est simple, composé d'une seule lame de vitrage.

1.6.1 Loi de Réfraction

Pour deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 , l'angle formé par le rayon transmis avec la normale, Figure 1-17, est selon la loi de Descartes

$$n_1 \sin(\theta) = n_2 \sin(\theta_r) \quad (1-47)$$

θ_r Angle de réfraction, [°].

Lorsque il s'agit d'une interface air verre, l'indice n_1 correspond à celui de l'air $n_1 = 1$ et pour le verre $n_2 = 1.526$

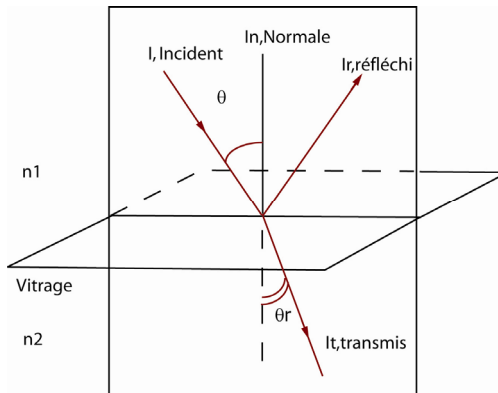


Figure 1-17 : Rayon incident, réfléchi, transmis

Pour l'interface air – verre nous aurons

$$\sin(\theta) = 1.526 \sin(\theta_r) \quad (1-48)$$

On définit les facteurs suivants

Facteur de réflexion $\rho_{réflexion} = \frac{I_r}{I}$ (1-49)

Facteur de transmission $\tau_{trans} = \frac{I_t}{I}$ (1-50)

Facteur d'absorption $\alpha_{abs} = \frac{I_{abs}}{I}$ (1-51)

I le rayonnement incident, [W/m²], I_t rayonnement transmis, [W/m²], I_r rayonnement réfléchi, [W/m²], I_{abs} rayonnement absorbé, [W/m²]

Il est évident que le bilan sur les facteurs précédant donne :

$$\rho_{réflexion} + \tau_{trans} + \alpha_{abs} = 1 \quad (1-52)$$

1.6.2 Expression du coefficient de transmission

Le facteur de transmission global est donné par Duffie & Beckman [5] :

$$\tau_{trans} \cong \tau_{ray} \cdot \tau_{verre} \quad (1-53)$$

Le facteur d'absorption :

$$\alpha_{abs} = 1 - \tau_{verre} \quad (1-54)$$

Nous avons observé que l'équation (1-45) est une approximation qui engendre des imprécisions dans l'ordre de grandeur du rayonnement global. Nous avons utilisé une autre approche qui consiste en exploitation du coefficient d'absorption à incidence normale $\alpha_{abs,n}$ et d'une corrélation empirique.

Pettit & Sowell [5], proposent de mettre en équation le coefficient d'absorption en fonction de l'angle d'incidence variant de 0° à 80° :

$$\frac{\alpha_{abs}}{\alpha_{abs,n}} = 1 + 2,0345 \times 10^{-3} \cdot \theta - 1,990 \times 10^{-4} \theta^2 + 5,324 \times 10^{-6} \theta^3 - 4,799 \times 10^{-8} \theta^4 \quad (1-55)$$

Le paramètre $\alpha_{abs,n}$ est donné par le fabricant, la valeur par défaut est de $\alpha_{abs,n} = 0.83$ [2]

Le facteur de réflexion est déduit de l'équation (1-52) :

$$\rho_{réflexion} = \tau_{verre} (1 - \tau_{ray}) = \tau_{verre} - \tau_{trans} \quad (1-56)$$

τ_{ray} est la contribution des parties polarisées et non polarisées du rayonnement ; elle est donnée par la moyenne arithmétique suivante :

$$\tau_{ray} = \frac{1}{2} (\tau_{\perp} + \tau_{\parallel}) \quad (1-57)$$

$$\tau_{\perp} = \frac{1 - r_{\perp}}{1 + r_{\perp}} \quad \text{et} \quad \tau_{\parallel} = \frac{1 - r_{\parallel}}{1 + r_{\parallel}} \quad (1-58)$$

r_{\perp} facteur de réflexion pour la composante du rayonnement sur le plan perpendiculaire au plan d'incidence

r_{\parallel} facteur de réflexion pour la composante du rayonnement sur le plan parallèle au plan d'incidence.

Les relations de FRESNEL permettent d'obtenir r_{\perp} et r_{\parallel} :

$$r_{\perp} = \frac{\sin^2(\theta_r - \theta)}{\sin^2(\theta_r + \theta)} \quad (1-59)$$

$$r_{//} = \frac{\operatorname{tg}^2(\theta_r - \theta)}{\operatorname{tg}^2(\theta_r + \theta)} \quad (1-60)$$

$$r = \frac{1}{2}(r_{//} + r_{\perp}) \quad (1-61)$$

r Le facteur de réflexion totale

Nous avons représentés à la Figure 1-18 et Figure 1-19, la variation des facteurs de réflexion et du facteur de transmission en fonction de l'angle d'incidence pour une interface air-verre, $n = 1.526$.

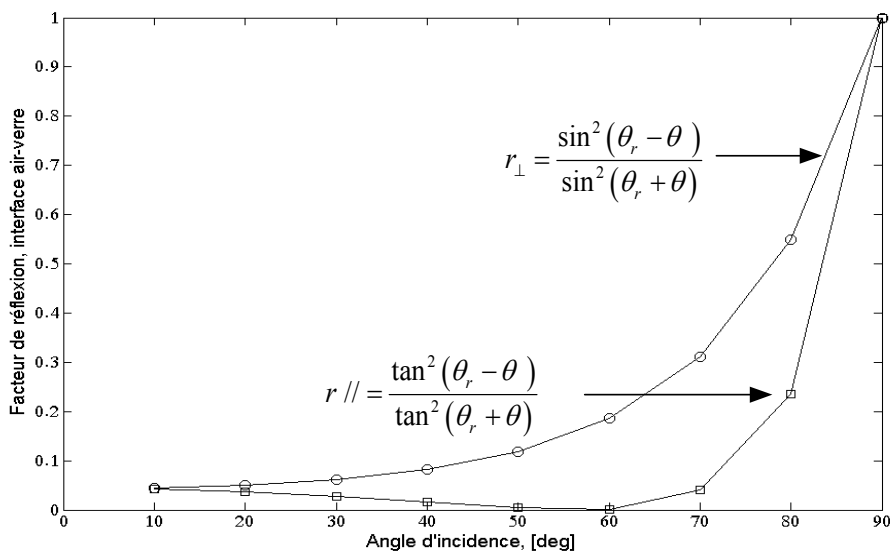


Figure 1-18 : Facteur de réflexion pour une interface air-verre, $n = 1.526$

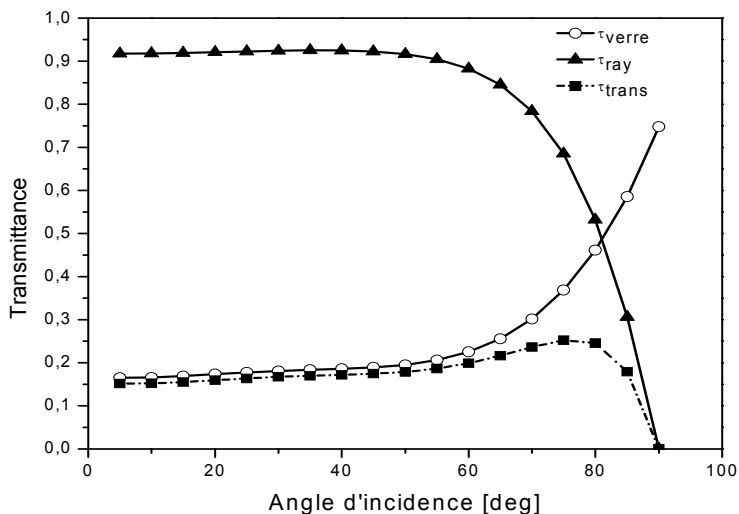


Figure 1-19 : Transmission en fonction de l'angle d'incidence pour un vitrage simple, une seule lame, $n = 1.526$

Remarque

Dans le cas où l'angle d'incidence est égal à zéro, incidence normale, la combinaison de l'équation (1-47) et (1-61) donne :

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1-62)$$

La transmission intrinsèque du vitrage, $\tau_{vitrage}$, est déduite de l'équation de Bouguer's [5][2], pour les milieux transparents, cette loi s'énonce par le principe que l'intensité du rayonnement absorbé dépend de la nature et du trajet optique du milieu, selon une loi exponentiel.

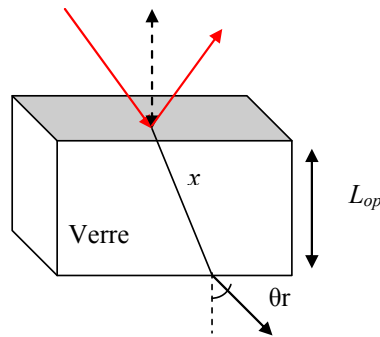


Figure 1-20 : Absorption par une lame de verre

On considère une lame de verre d'épaisseur Lop traversée par un rayon incident I , Figure 1-20, l'atténuation du rayonnement selon la direction x est égale à :

$$dI = -K \cdot I \cdot dx \quad (1-63)$$

Par intégration sur le trajet optique Lop nous aurons

$$\int_I^{It} \frac{dI}{I} = \int_0^{Lop} -K \cdot dx \Rightarrow \tau_{vitrage} = \frac{It}{I} = \exp\left(\frac{-K \cdot Lop}{\cos \theta_r}\right) \quad (1-64)$$

K coefficient d'extinction du verre, [m^{-1}], Lop épaisseur du verre, [m]

En **Annexe D**, nous avons repris les données de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction de divers corps [2]

K varie de $4 m^{-1}$ (verre de très bonne qualité) à $32 m^{-1}$ (verres de mauvaise qualité), pour un vitrage standard $K = 18 m^{-1}$ et $Lop = 3 mm$, ces valeurs sont retenues pour tous les calculs.

1.6.3 Coefficient de correction pour les composantes du rayonnement solaire

Nous avons établis les équations nécessaires au calcul des coefficients de correction, qui tiennent compte des caractéristiques optiques du vitrage qui compose le panneau photovoltaïque.

On utilise l'approximation de Duffie & Beckman [5], pour chaque composant du rayonnement incident le coefficient de correction s'écrit :

$$K_{\tau\alpha} = 1.01 \cdot \tau \cdot \alpha \quad (1-65)$$

1.6.4 Coefficient de correction de l'angle d'incidence pour le rayonnement direct

$$K_{\tau\alpha,direct} = 1.01 \cdot \tau \cdot \alpha|_{direct} \quad (1-66)$$

1.6.5 Coefficient de correction de l'angle effectif de transmission du diffus isotrope

$$K_{\tau\alpha,diffus} = 1.01 \cdot \tau \cdot \alpha|_{diffus} \quad (1-67)$$

Brandemuehl & Beckman [5] préconisent d'utiliser un angle d'incidence effectif pour la diffusion :

$$\theta_{diffus,eff} = 59,7 - 0,1388\beta + 0.001497\beta^2 \quad (1-68)$$

1.6.6 Coefficient de correction l'angle effectif de réflexion isotrope du sol

$$K_{\tau\alpha,sol} = 1.01 \cdot \tau \cdot \alpha|_{sol} \quad (1-69)$$

Brandemuehl & Beckman [5] préconisent d'utiliser un angle d'incidence effectif pour la réflexion du sol :

$$\theta_{sol,eff} = 90 - 0,5788\beta + 0.002693\beta^2 \quad (1-70)$$

Pour tester la fiabilité du modèle nous l'avons appliqué pour le site de Ghardaïa, Figure 1-21.

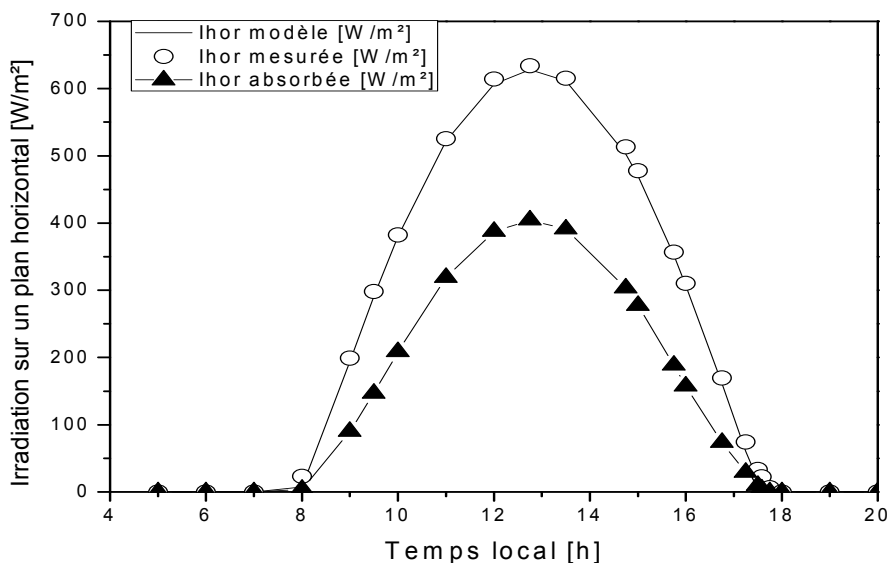


Figure 1-21 : Comparaison entre le rayonnement incident et absorbé par un panneau photovoltaïque au site de Ghardaïa, Latitude $32^{\circ} 23'$, Longitude $3^{\circ} 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3, vitrage standard $K = 18 \text{ m}^{-1}$ et $Lop = 3 \text{ mm}$, $\alpha_{abs,n} = 0.83$, le 01/01/2005

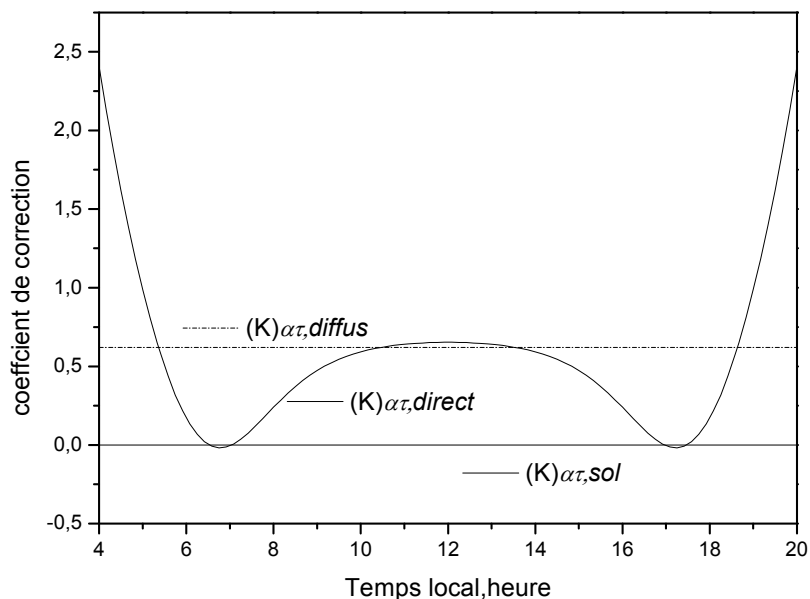


Figure 1-22 : Coefficient de correction du direct, diffus et du sol au site de Ghardaïa, Latitude $32^{\circ} 23'$, Longitude $3^{\circ} 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3, vitrage standard $K = 18 \text{ m}^{-1}$ et $Lop = 3 \text{ mm}$, $\alpha_{abs,n} = 0.83$, le 01/01/2005

L'examen de la Figure 1-22 révèle un fait prévisible, la contribution de la réflexion du sol pour un plan horizontal est négligeable, ce qui confirme la concordance du modèle.

1.6.7 Rayonnement solaire absorbé mensuel

L'évaluation des performances d'un panneau solaire ou d'un capteur solaire requière l'estimation du rayonnement solaire absorbé sur une période d'un mois. Ayant développé une équation pour le rayonnement incident mensuel, il est aisé d'établir l'équation équivalente pour le rayonnement absorbé.

En s'inspirant de la définition du rayonnement solaire incident mensuel, la dose de rayonnement absorbée mensuelle est déduite de l'équation suivante :

$$\overline{H}_{abs,\beta\gamma} = \overline{H}_{Direct,Hor} \overline{R}_b K_{\tau\alpha,direct} + \frac{1}{2} \overline{H}_{Hor} \rho_g (1 - \cos \beta) K_{\tau\alpha,diffus} + \frac{1}{2} \overline{H}_{Diffus,Hor} (1 + \cos \beta) K_{\tau\alpha,sol} \quad (1-71)$$

Les valeurs mensuelles et horaires pour les coefficients de correction sont identiques.

Les données météorologiques annuelles sont issues du site web EuroWeather [6], avec une humidité relative constante de 50 %, Figure 1-23.

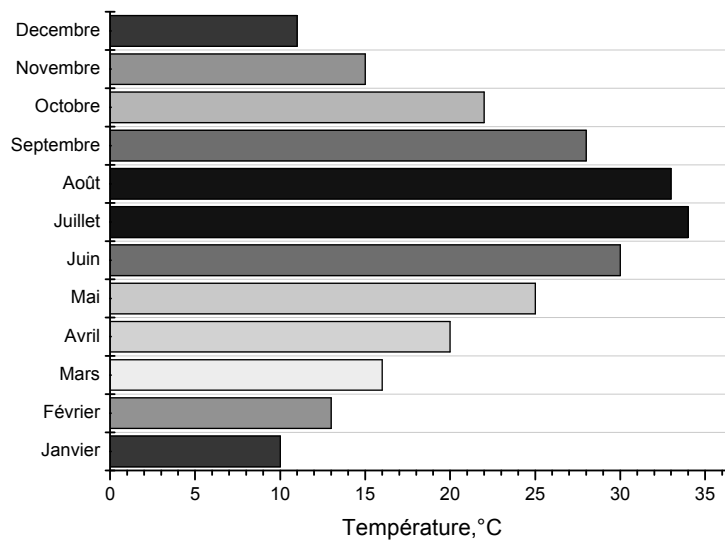


Figure 1-23 : Température mensuelle, Ghardaïa, Latitude 32° 23', Longitude 3°49' (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3 [6]

Pour le site de Ghardaïa au 01/01/2005 nous obtenons les valeurs du rayonnement quotidien absorbé, résumées au Tableau 1-4 et représentées à la Figure 1-24.

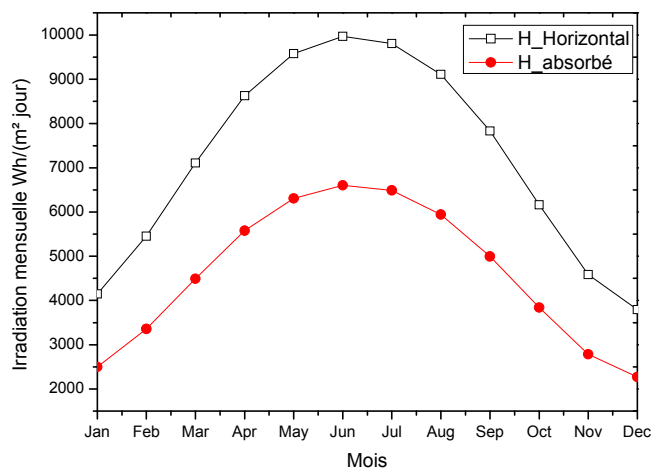


Figure 1-24 : Comparaison entre le rayonnement mensuel sur un plan horizontal et absorbé au site de Ghardaïa, Latitude $32^{\circ} 23'$, Longitude $3^{\circ} 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3, vitrage standard $K = 18 m^{-1}$ et $Lop = 3 mm$, $\alpha_{abs,n} = 0.83$, le 01/01/2005

Tableau 1-4 : Comparaison entre le rayonnement mensuel sur un plan horizontal et absorbé au site de Ghardaïa, Latitude $32^{\circ} 23'$, Longitude $3^{\circ} 49'$ (Est), Altitude 450 m, albédo = 0.3

Mois	\bar{H} , horizontal Wh/(m ² jour)	\bar{H}_{abs} , horizontal Wh/(m ² jour)
Janvier	4148.40	2499.12
Février	5453.98	3356.05
Mars	7107.95	4492.90
Avril	8626.35	5577.08
Mai	9578.96	6309.44
Juin	9967.75	6603.96
Juillet	9806.59	6490.55
Août	9112.33	5945.07
Septembre	7828.77	4995.14
Octobre	6159.59	3842.26
Novembre	4585.63	2784.87
Décembre	3795.20	2271.76

CHAPITRE 2

MODÉLISATION ET SIMULATION DU PANNEAU PHOTOVOLTAÏQUE

Une des priorités des chercheurs est le dimensionnement des panneaux photovoltaïques pour un rendement maximal, dont l'objectif est de produire de l'électricité. Dans cette perspective, une approche mathématique inhérente au comportement physique des cellules solaires permettra, d'une part, l'estimation des performances du panneau photovoltaïque et, d'autre part, sera utilisé comme entité modulaire dans la simulation globale du système autonome. Dans ce chapitre, la modélisation de la courbe caractéristique du panneau photovoltaïque est présentée pour la simulation du rendement.

2 Modélisation du Module Photovoltaïque

Une installation photovoltaïque se compose de modules solaires, eux-mêmes constitués de cellules photovoltaïques, à base de silicium le plus souvent. Ces générateurs transforment directement l'énergie solaire en électricité (courant continu). La puissance est exprimée en Watt-crête (Wc), unité qui définit la puissance électrique disponible aux bornes du générateur dans des conditions d'ensoleillement optimales.

2.1 Caractéristique et modèle du générateur photovoltaïque

La caractéristique recherchée pour un panneau photovoltaïque est le couple tension courant électrique noté $I-U$, déterminante pour l'aspect puissance électrique délivrée et utilisable pour la simulation et l'optimisation.

Le circuit équivalent qui peut être utilisé pour une cellule individuelle ou pour un module constitué par plusieurs cellules est schématisé Figure 2-1, [5]

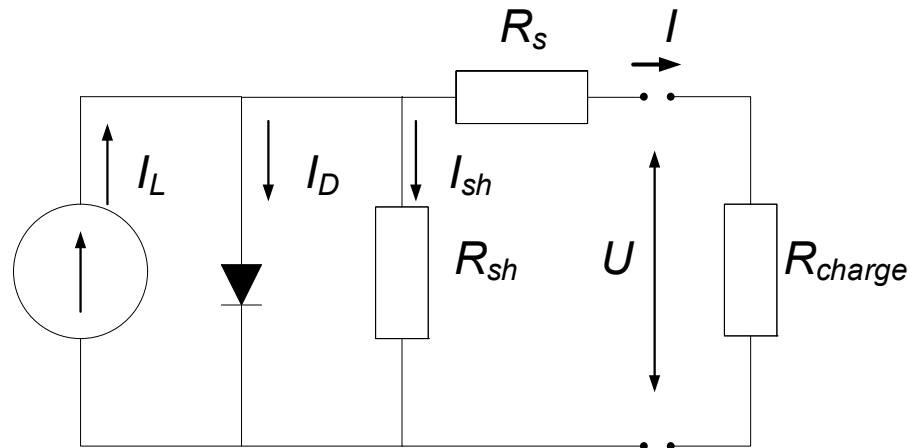


Figure 2-1 : Circuit équivalent d'un générateur photovoltaïque.

L'équation du modèle adopté par plusieurs chercheurs Townsend [13] Eckstein [10], découle de la loi de Kirchhoff d'un circuit électrique :

$$I = I_L - I_D - I_{sh} \quad (2-1)$$

Le modèle le plus répandu est le suivant :

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{U + IR_s}{a}\right) - 1 \right] - \frac{U + IR_s}{R_{sh}} \quad (2-2)$$

- U tension aux bornes du générateur photovoltaïque, [V]
- I courant aux bornes du générateur photovoltaïque, [A].
- I_L courant photo généré par le générateur sous éclairage, [A]
- I_D courant qui circule dans la branche de la diode, [A]
- I_{sh} courant qui circule dans la branche de la résistance shunt, [A]
- I_{sc} courant de court circuit, [A]
- I_0 courant de saturation de la diode ou courant à l'obscurité, [A]
- R_s résistance série du générateur, [Ω]
- R_{sh} résistance shunt, [Ω]
- a caractéristique de la cellule, $a = fm \cdot k_{Boltzman} \cdot T_c / q$
- fm facteur d'idéalité de la cellule photovoltaïque
- k_{Boltz} constante de Boltzmann = 1.3810^{-23} J/K
- q charge d'électron = $1.602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
- T_c température de la cellule, [K]

Cette relation est implicite en I , puisque I apparaît dans les deux côtés de l'équation (2-2), toutefois on peut schématiser la relation $I-U$, pour des conditions de rayonnement différents, Figure 2-2.

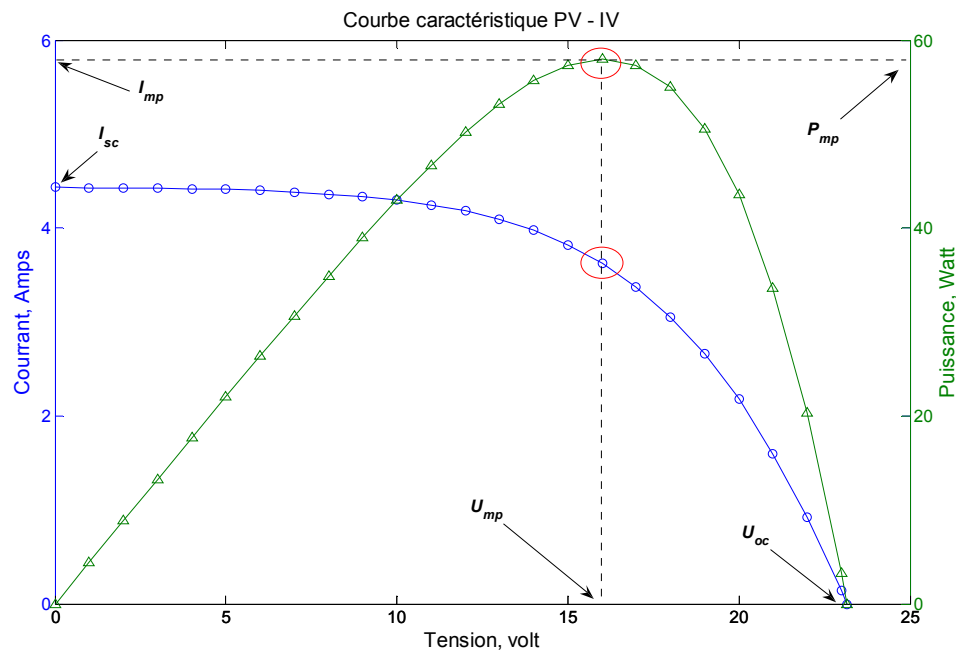


Figure 2-2 : Courbe caractéristique du générateur photovoltaïque.

Les paramètres élémentaires à la modélisation du générateur sont les suivants :

- Pour $U = 0 \Rightarrow I = I_{sc}$
- Pour $I = 0 \Rightarrow U = U_{oc}$, U_{oc} la tension à circuit ouvert, [V]
- La puissance délivrée par le générateur est

$$P_{PV} = U \cdot I \quad (2-3)$$

- La puissance maximale P_{mp} correspond au maximum de la courbe $P_{PV}-U$
- Courant maximal, I_{mp} , et tension maximale, U_{mp} , avec

$$P_{mp} = I_{mp} U_{mp} \quad (2-4)$$

Idéalement, le générateur photovoltaïque doit fonctionner dans les conditions qui s'approchent du point du maximum de puissance, pour des raisons d'efficacité et de performance, ce n'est pas le cas pour les systèmes réels, il faut asservir le fonctionnement du générateur aux caractéristiques de la charge.

2.2 Démarche pour la modélisation du générateur photovoltaïque

Nous avons recensé plusieurs modèles de générateurs photovoltaïques, et chaque modèle requiert une méthode numérique de résolution de système non linéaire. Il s'avère que la non-stabilité et la non-convergence des méthodes de résolutions employées, remettent en cause la fiabilité du modèle. Une démarche intéressante, que nous utiliserons, proposée par Townsend [13] permet de palier à ce problème.

Pour déterminer la caractéristique $I-U$, il faut trouver les cinq inconnues à savoir I_L , I_0 , R_s , a , R_{sh} pour différentes valeurs du rayonnement solaire et température ambiante.

Townsend [13] considère que la résistance shunt R_{sh} est suffisamment élevée pour réduire le terme $\frac{U + IR_s}{R_{sh}} \rightarrow 0$, cette supposition est valide en considération des données des constructeurs des cellules photovoltaïques modernes.

Townsend [13] définit les fonctions objectifs $F_1 F_2 F_3 F_4$:

$$\text{Pour } U = 0 \Rightarrow I = I_{sc} \Rightarrow F_1 = -I_{sc} + I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{I \cdot R_s}{a}\right) - 1 \right] = 0 \quad (2-5)$$

$$\text{Pour } I = 0 \Rightarrow U = U_{oc} \Rightarrow F_2 = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{U_{oc}}{a}\right) - 1 \right] = 0 \quad (2-6)$$

$$\text{Pour } U = U_{mp} \Rightarrow I = I_{mp} \Rightarrow F_3 = -I_{mp} + I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right) - 1 \right] \quad (2-7)$$

La puissance $P = UI$, au point de la puissance maximale s'obtient par la dérivée de la puissance en fonction de la tension :

$$\left. \frac{dP}{dU} \right|_{mp} = 0 \Rightarrow \left. \frac{d(I \cdot U)}{dU} \right|_{mp} = (U \frac{dI}{dU} + I)_{mp} = 0 \quad (2-8)$$

Nous pouvons développée cette formule avec la dérivée suivante :

$$\frac{dI}{dU} = \frac{-\left(\frac{I_0}{a}\right) \exp\left(\frac{U + IR_s}{a}\right)}{1 + \frac{I_0}{a} R_s \exp\left(\frac{U + IR_s}{a}\right)} \quad (2-9)$$

Par combinaison de ce résultat avec l'équation (2-8) on obtient la fonction F_4 :

$$F_4 = I_{mp} + U_{mp} \left[\frac{-\frac{I_0}{a} \exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right)}{1 + \frac{I_0 R_s}{a} \exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right)} \right] = 0 \quad (2-10)$$

Dans cette dernière formule nous avons remplacé I_{mp} par la relation (2-7), nous obtenons la formule définitive de la fonction F_4

$$F_4 = I_L + I_0 - I_0 \exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right) \left[1 + \frac{\frac{U_{mp}}{a}}{1 + \frac{I_0 R_s}{a} \exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right)} \right] = 0 \quad (2-11)$$

2.2.1 Simplification des fonctions objectifs

- Dans la fonction F_2 le terme -1 peut être négligé par rapport à la valeur de l'exponentiel dans les conditions de fonctionnement en circuit ouvert. Nous aurons la formule suivante :

$$\exp\left(\frac{U_{oc}}{a}\right) \gg 1 \Rightarrow F_2 = I_L - I_0 \exp\left(\frac{U_{oc}}{a}\right) = 0 \quad (2-12)$$

- Au point maximum de puissance dans la formule F_3 le terme -1 peut aussi être négligé par rapport à la valeur de l'exponentiel, nous aurons la simplification suivante :

$$\exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right) \gg 1 \Rightarrow F_3 = -I_{mp} + I_L - I_0 \exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp} R_s}{a}\right) \quad (2-13)$$

- D'après la Figure 2-1 dans le cas où la tension est nulle (court circuit) le courant dans la branche de la diode est nul, et puisque nous avons considéré que la résistance shunt est largement élevée pour réduire l'effet du courant correspondant $I_{sh} \rightarrow 0$, nous obtenons la relation triviale :

$$I_{sc} = I_L \quad (2-14)$$

La relation simplifiée du modèle du générateur photovoltaïque est :

$$I \approx I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{U + I R_s}{a}\right) \right] \quad (2-15)$$

Les fonctions objectifs deviennent :

$$F_1 \approx -I_{sc} + I_L \quad (2-16)$$

$$F_2 \approx I_L - I_0 \exp\left(\frac{U_{oc}}{a}\right) = 0 \quad (2-17)$$

$$F_3 \approx -I_{mp} + I_L - I_0 \exp\left(\frac{U_{mp} + I_{mp}R_s}{a}\right) \quad (2-18)$$

À partir de l'équation F_2 nous avons

$$I_L \exp\left(\frac{-U_{oc}}{a}\right) = I_0 \quad (2-19)$$

On injecte cette relation dans les fonctions objectifs F_1 et F_3 , il s'ensuit les relations suivantes :

$$I \approx I_{sc} \left[1 - \exp\left(\frac{U - U_{oc} + IR_s}{a}\right) \right] \quad (2-20)$$

$$F_3 \approx -I_{mp} + I_{sc} \left[1 - \exp\left(\frac{U_{mp} - U_{oc} + I_{mp}R_s}{a}\right) \right] \quad (2-21)$$

Il reste à définir la fonction objectif F_4 à partir de la puissance maximale ainsi :

$$\frac{dI}{dU} = \frac{-\frac{I_{sc}}{a} \exp\left(\frac{U - U_{oc} + IR_s}{a}\right)}{\left(1 + \frac{R_s I_{sc}}{a} \exp\left(\frac{U - U_{oc} + IR_s}{a}\right)\right)} \quad (2-22)$$

Au point $I = I_{mp}$ et $U = U_{mp}$ il en résulte la relation pour fonction F_4 :

$$F_4 = 1 - \exp\left(\frac{U_{mp} - U_{oc} + I_{mp}R_s}{a}\right) \times \left[1 + \frac{\frac{U_{mp}}{a}}{\left(1 + \frac{I_{sc}R_s}{a} \exp\left(\frac{U_{mp} - U_{oc} + I_{mp}R_s}{a}\right)\right)} \right] \quad (2-23)$$

Le réarrangement de la fonction F_3 par rapport à la variable R_s et en injectant le résultat dans la fonction F_4 nous obtenons la formulation suivante :

$$a^{-1} = \frac{\left[\frac{I_{mp}}{I_{sc} - I_{mp}} + \log\left(1 - \frac{I_{mp}}{I_{sc}}\right) \right]}{2U_{mp} - U_{oc}} \quad (2-24)$$

$$R_s = \frac{\left[U_{oc} - U_{mp} + a \cdot \log \left(1 - \frac{I_{mp}}{I_{sc}} \right) \right]}{I_{mp}} \quad (2-25)$$

En résumé, la détermination de la courbe caractéristique du panneau photovoltaïque découle de la résolution implicite de l'équation (2-15), avec la détermination des quatre inconnues I_L , I_0 , R_s , a , Tableau 2-1

Tableau 2-1 : Détermination de la courbe caractéristique du panneau photovoltaïque

Équations I-U du panneau photovoltaïque
$I \approx I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{U + IR_s}{a}\right) \right]$ avec $I_L = I_{sc}$
$a^{-1} = \frac{\left[\frac{I_{mp}}{I_{sc} - I_{mp}} + \log \left(1 - \frac{I_{mp}}{I_{sc}} \right) \right]}{2U_{mp} - U_{oc}}$
$I_L \exp\left(\frac{-U_{oc}}{a}\right) = I_0$
$R_s = \frac{\left[U_{oc} - U_{mp} + a \cdot \log \left(1 - \frac{I_{mp}}{I_L} \right) \right]}{I_{mp}}$

2.3 Influence de la température et de l'irradiation sur la courbe caractéristique I-U du générateur photovoltaïque

Les paramètres du générateur photovoltaïque dépendent de la température et de l'éclairement, Townsend [13] propose les équations suivantes pour tenir compte de cette dépendance :

$$\frac{a}{a_{ref}} = \frac{T_c}{T_{c,ref}} \quad (2-26)$$

$$I_L = \frac{G_T}{G_{T,ref}} \left[I_{L,ref} + \mu_{Isc} (T_c - T_{c,ref}) \right] \quad (2-27)$$

$$\frac{I_0}{I_{0,ref}} = \left(\frac{T_c}{T_{c,ref}} \right)^3 \exp \left[\frac{E_g \cdot NCS \cdot NS}{a_{ref}} \left(1 - \frac{T_{c,ref}}{T_c} \right) \right] \quad (2-28)$$

Avec $fm = \Lambda \cdot NCS \cdot NS$

Λ facteur de forme, tient compte des imperfections géométriques des cellules, dans le cas idéal $\Lambda = 1$.

$E\varepsilon$ énergie de la bande interdite, énergie d'ionisation = 1.15 eV pour le silicium et 1.35 eV pour le gallium

NCS nombre de cellules connectées en série

NP nombre de modules connectés en parallèle

NS nombre de modules connectés en série

ref indique l'état de référence standard, $W_{ref} = 1000 \text{ W/m}^2$ et $T_{ref} = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$.

G_T irradiation solaire, correspond selon le choix au rayonnement incident sur le panneau, H , ou le rayonnement absorbé par le panneau H_{abs}

$G_{T,ref}$ irradiation solaire dite de référence = 1000 W/m^2

On définit le coefficient de température du courant de court circuit [Amps/K]:

$$\mu_{Isc} = \frac{dI_{sc}}{dT} \quad (2-29)$$

On définit le coefficient de température de la tension en circuit ouvert [Volt/K]:

$$\mu_{Uoc} = \frac{dU_{oc}}{dT} \quad (2-30)$$

Ces deux coefficients μ_{Isc} , μ_{Uoc} sont fournis par le constructeur de la technologie des panneaux photovoltaïques.

2.3.1 Estimation de la résistance série

On peut calculer la dérivée analytique de la tension en circuit ouvert $\frac{dU_{oc}}{dT_c}$ en fonction de la température par l'équation (2-20) et on utilise les expressions (2-27) (2-28) (2-29) nous obtenons l'expression suivante :

$$a_{ref} = \frac{\mu_{Uoc} T_{c,ref} - U_{oc,ref} + E\varepsilon \cdot NCS \cdot NS}{\frac{\mu_{Isc} T_{c,ref}}{I_{L,ref}} - 3} \quad (2-31)$$

2.4 Estimation des performances du générateur photovoltaïque

Il existe différents indicateurs de performance du panneau photovoltaïque, tous s'articulent autour du point du maximum de puissance, en effet ce point correspond à la capacité maximale du panneau.

Le premier facteur qui permet de comparer différentes technologies de cellules solaires et le facteur de remplissage FF , qui nous informe sur l'étendue du point du maximum de puissance par rapport à I_{sc} et U_{oc} :

$$FF = \frac{I_{mp} \cdot U_{mp}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2-32)$$

Le deuxième paramètre est l'efficacité au point maximal de puissance :

$$\eta_{mp} = \frac{I_{mp} U_{mp}}{A_c \cdot G_T} \quad (2-33)$$

A_c surface totale du module photovoltaïque, [m²]

L'efficacité est influencée par la variation de la température et du fonctionnement de la cellule selon l'expression suivante [5] :

$$\eta_{mp} = \eta_{mp,ref} + \mu_{P,mp} (T_c - T_{c,ref}) \quad (2-34)$$

$\eta_{mp,ref}$ efficacité à l'état de référence donnée par le constructeur

$\mu_{P,mp}$ coefficient de température de l'efficacité au maximum de puissance, [1/K]

Dans le cas où la valeur $\mu_{P,mp}$ n'est pas fournie par le constructeur Duffie & Beckman [5] proposent d'utiliser le formalisme suivant :

A partir de l'équation (2-33) la dérivée par rapport à la température s'écrit :

$$\mu_{P,mp} = \frac{d\eta_{mp}}{dT_c} = \left(I_{mp} \frac{dU_{mp}}{dT_c} + U_{mp} \frac{dI_{mp}}{dT_c} \right) \frac{1}{A_c \cdot G_T} \quad (2-35)$$

Duffie & Beckman [5] ont remarqué que la dérivée $\frac{dI_{mp}}{dT_c} \approx 0$

et que $\frac{dU_{mp}}{dT_c} \cong \frac{dU_{oc}}{dT_c} = \mu_{U_{oc}}$, ainsi l'équation (2-35) se réduit à l'expression suivante :

$$\mu_{P,mp} = \frac{I_{mp}}{A_c \cdot G_T} \frac{dU_{oc}}{dT_c} = \eta_{mp,ref} \frac{\mu_{U_{oc}}}{U_{mp}} \quad (2-36)$$

2.5 Effet de la connexion de plusieurs modules sur la courbe caractéristique $I-U$

L'élément principal d'un générateur est la cellule qui génère le courant, l'assemblage de plusieurs cellules constitue un module, l'assemblage de plusieurs modules constitue le panneau, Figure 2-3. Deux possibilités de connexion des panneaux : suivant une configuration en parallèle ou en série.

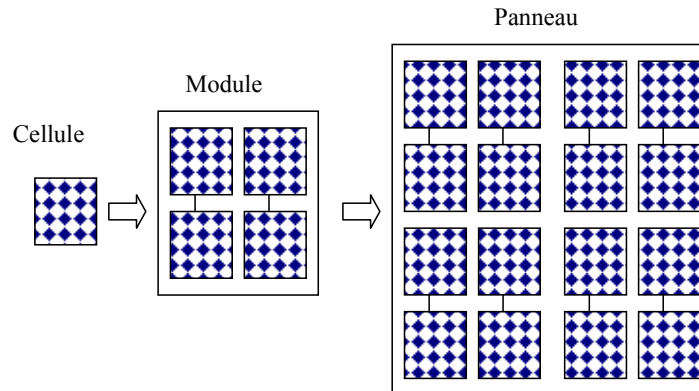


Figure 2-3 : Configuration typique d'un panneau photovoltaïque

La mise en contribution des modules et des panneaux suivant un certain assemblage permet d'augmenter la puissance délivrée par le générateur. Les équations décrites précédemment sont valables pour une cellule ou un module, pour décrire le comportement électrique du panneau ou une connexion de panneaux il faut ajusté les équations suivants les expressions suivantes [10] :

$$I_{L,total} = NP I_L \quad (2-37)$$

$$I_{0,total} = NP I_0 \quad (2-38)$$

$$R_{s,total} = NS R_S / NP \quad (2-39)$$

L'assemblage de cellule en série permet d'augmenter la tension :

$$U_{total} = NS U \quad (2-40)$$

L'assemblage de cellule en parallèle permet d'augmenter le courant :

$$I_{total} = NP I \quad (2-41)$$

Le terme "total" qui apparaît en indice indique que la grandeur correspond à la connexion des panneaux photovoltaïque avec la même définition pour une cellule.

Pour visualiser l'influence de l'assemblage des modules nous avons choisi une cellule dont les caractéristiques sont [11] : $I_{SC} = 3.67 \text{ A}$, $U_{OC} = 0.604 \text{ V}$, $U_{mp} = 0.525 \text{ V}$, $I_{mp} = 3.50 \text{ A}$, nous avons tracé la courbe caractéristique I-U en fonction du nombre de modules en série et en parallèle, Figure 2-4.

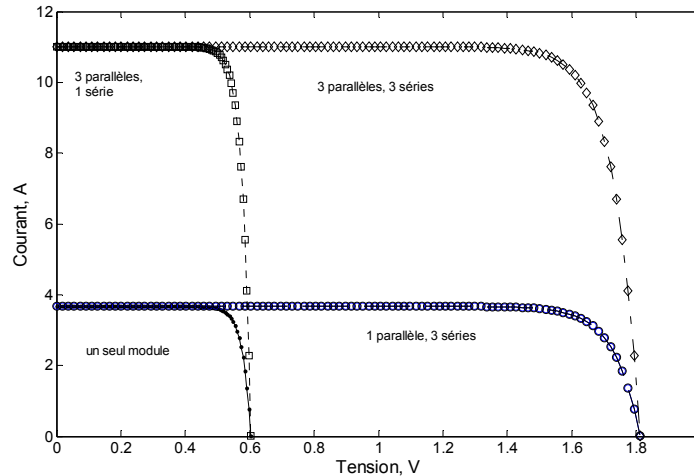


Figure 2-4 : Courbe caractéristique pour un assemblage de modules

D'après la Figure 2-4, on confirme le fait que l'assemblage de cellule en série permet d'augmenter la tension et l'assemblage de cellule en parallèle permet d'augmenter le courant. Une remarque intéressante qui s'impose et la puissance au point maximum est proportionnel au nombre de module en série NS et du nombre de module en parallèle.

$$P_{mp} = NS \cdot NP \cdot P_{mp, 1 \text{ module}} \quad (2-42)$$

2.6 Détermination de la température de la cellule

Nous avons remarqué, par les différentes équations établies, que le fonctionnement du panneau dépend de la température de la cellule, l'estimation de cette valeur est primordiale pour prévoir les performances du panneau.

Pour estimer la valeur de la température de la cellule il convient de faire un bilan énergétique, au niveau de la cellule.

On raisonne en terme de puissance, ainsi la puissance incidente se trouve réparti en puissance absorbée et convertit en puissance électrique, et une puissance dissipée sous forme de chaleur [10] [13] :

$$P_{\text{électrique}} = P_{\text{absorbée}} - P_{\text{dissipée}} \quad (2-43)$$

La puissance électrique générée est proportionnel à la dose de rayonnement incident, la surface de réception et l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique :

$$P_{\text{électrique}} = G_T A_c \eta_{\text{élec}} \quad (2-44)$$

$\eta_{\text{élec}}$ efficacité de conversion électrique

La puissance absorbée est proportionnelle à la dose de rayonnement incident, la surface de réception et la capacité intrinsèque de la cellule pour l'absorption ou la transmission :

$$P_{\text{absorbée}} = G_T A_c (\tau\alpha)_{\text{cellule}} \quad (2-45)$$

La puissance dissipée sous forme de chaleur, correspond aux trois mécanismes de transfert de chaleur ; la conduction, la convection et le rayonnement entre la cellule et le milieu ambiant. L'équation qui englobe ces mécanismes est :

$$P_{\text{dissipée}} = U_L A_c (T_c - T_{\text{amb}}) \quad (2-46)$$

U_L coefficient de dissipation thermique, [W/(m² K)], T_{amb} température du milieu ambiant, [K]

La conjugaison des équations (2-43)(2-44)(2-45)(2-46) engendre l'équation suivante :

$$T_c = T_{\text{amb}} + \frac{(\tau\alpha)_{\text{cellule}} G_T}{U_L} \left(1 - \frac{\eta_{\text{élec}}}{(\tau\alpha)_{\text{cellule}}} \right) \quad (2-47)$$

2.6.1 Estimation du coefficient de dissipation

Le coefficient de dissipation peut être estimé par un test standard de la cellule, il s'agit de la mesure de la température sous un éclairage de 800 W/m², une vitesse de vent de 1 m/s et une température ambiante de 20 °C, sans charge. La valeur obtenue est notée température nominale de fonctionnement *NOCT* (Nominal Operating Cell Temperature), caractéristique de chaque technologie de fabrication.

Sous les conditions de *NOCT*, l'efficacité électrique est nul η_{elec} , ainsi l'équation (2-47) devient :

$$\frac{(\tau\alpha)}{U_L} = \frac{(T_{c,NOCT} - T_{amb})}{G_{T,NOCT}} = \frac{(T_{c,NOCT} - 20)}{800} \quad (2-48)$$

$T_{c,NOCT}$ température nominale de fonctionnement, [K]

$G_{T,NOCT}$ dose de rayonnement solaire $G_{T,NOCT} = 800 \text{ W/m}^2$, sous les conditions de *NOCT*

L'estimation de $(\tau\alpha)_{cellule}$ est difficile, on peut utiliser l'estimation de Duffie & Beckman [5] $(\tau\alpha)_{cellule} = 0.9$.

La procédure de l'estimation de la température de la cellule, s'établit suivant le schéma suivant :

1. estimation d'une valeur initiale de $\eta_{elec} = (I_{mpref} U_{mpref}) / (G_{T,ref} A_c)$.
2. calculer la température de la cellule par (2-47).
3. avec les données de $I_{o,ref}$, $I_{L,ref}$, a_{ref} on utilise (2-26) (2-27) (2-28) pour estimer I_o , I_L , a
4. on calcule le courant pour une certaine tension donnée par (2-15)
5. on calcule la puissance du générateur $P = I U$, on détermine la nouvelle valeur de l'efficacité $\eta_{elec} = P / (G_T A_c)$.
6. on réitère le processus jusqu'à stabilisation de la valeur finale de η_{elec} , on obtient ainsi la température de la cellule.

2.7 Effet du rayonnement solaire et de la température sur la courbe caractéristique

2.7.1 Effet du rayonnement solaire

La réponse du générateur sous différentes valeurs de rayonnement solaire est représentée Figure 2-5, pour une température de cellule constante de 25 °C.

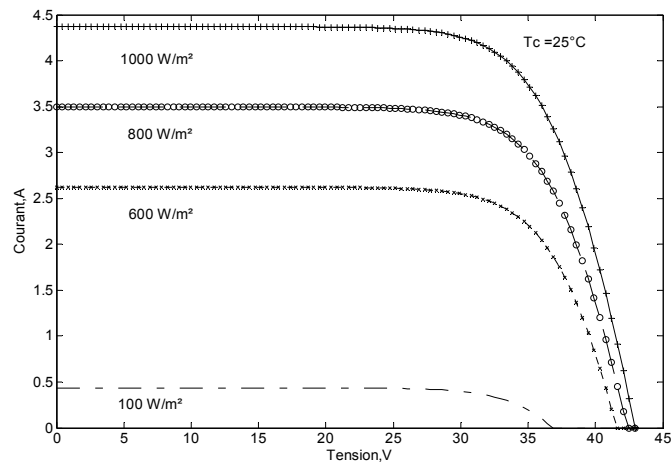


Figure 2-5 : Influence du rayonnement solaire sur la courbe caractéristique d'un module photovoltaïque de type monocristallin.

Pour des valeurs du rayonnement solaire qui diminuent la puissance du module diminue, l'effet est remarqué pour le courant de court circuit et pour la tension en circuit ouvert.

2.7.2 Effet de la température

De la même manière que pour l'étude de l'influence du rayonnement solaire, il est possible d'étudier l'influence de la température sur les performances du module PV. La réponse du générateur sous différentes valeurs de température est représentée **Figure 2-6**, pour une valeur d'irradiation solaire de 1000 W/m².

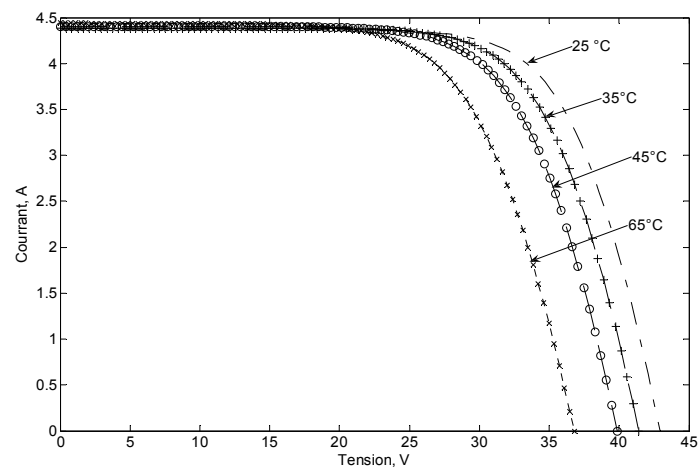


Figure 2-6 : Influence de la température sur la courbe caractéristique d'un module photovoltaïque de type monocristallin.

On remarque que l'augmentation de la température produit une diminution de la tension et une faible modification du courant de court circuit. Les performances du module PV diminuent avec l'augmentation de la température.

2.8 Couplage de la charge avec le panneau photovoltaïque

Le panneau photovoltaïque a pour rôle d'alimenter différents éléments électriques appelés charges. Pour que la charge puisse fonctionner, il est évident que le panneau PV doit impérativement délivrer la puissance adéquate. Dans le cas idéal, il s'agit de concevoir un panneau pour qu'il puisse fonctionner au maximum de puissance, en s'accordant avec le besoin électrique de la charge. Ainsi, il faut maintenir un équilibre entre la puissance délivrée et la puissance exigée.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE

Une description générale d'une pile à combustible (PàC), principe de fonctionnement, éléments qui composent la pile, géométrie, est proposée dans ce chapitre comme prélude à une analyse plus complète.

Une **Pile à Combustible** (PàC) est un système électrochimique qui convertit une énergie chimique en énergie électrique avec dégagement de chaleur [20].

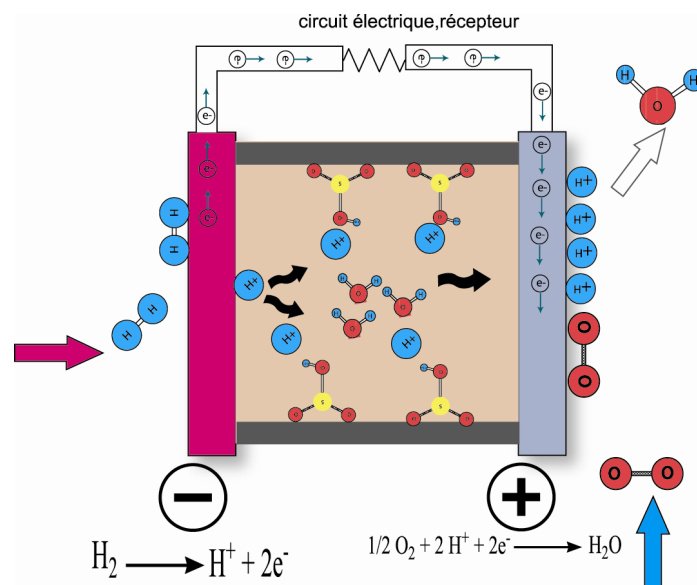


Figure 3-1 : Représentation d'une cellule électrochimique d'une pile à combustible.

Le cœur d'une pile à combustible est l'association de deux conducteurs ; une anode et une cathode, les deux séparés par un électrolyte liquide ou solide, **Figure 3-1**. Dans le compartiment anodique s'effectue la combustion d'un carburant, en occurrence de l'hydrogène, le passage d'une conduction électronique à une conduction ionique permet aux électrons porteurs de charge négative issues de l'oxydation anodique, de se déplacer dans le circuit électrique extérieur. L'électrolyte joue le rôle d'un support au transfert de charges

de l'anode vers la cathode où se réalise la réduction, une décharge des électrons. Au contact d'un comburant, comme l'air ou l'oxygène pur, il y a production d'eau et dégagement de chaleur. Ainsi, aussi longtemps que l'anode est alimentée en hydrogène et la cathode en oxygène, on observera les phénomènes suivants :

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

Afin d'obtenir une puissance utile, une pile à combustible se présente sous l'aspect d'un empilement de cellules élémentaires appelées stack. Dans le cas de l'utilisation d'une membrane comme électrolyte, cette dernière et l'électrode (anode ou cathode) forment un assemblage dit membrane-électrode désignée par MEA (Membrane Electrode Assembly).

La connexion entre les différentes cellules s'achève suivant deux modes :

- Configuration plane, empilement par cellules bipolaires.
- Configuration tubulaire, Empilement par cellules tubulaires
- Configuration monolithique

3.1 Configuration plane, empilement par cellules bipolaires (bipolar STACK) ¹.

Les cellules bipolaires sont caractérisées par une séparation métallique entre les deux cellules (reliées en série) cette séparation fonctionne comme une cathode dans l'une des cellules et comme anode dans l'autre cellule d'où la désignation bipolaire. L'arrangement des électrodes bipolaires est semblable à la construction d'un filtre-presse. La **Figure 3-2** est une représentation compacte, la **Figure 3-3** est une représentation éclatée.

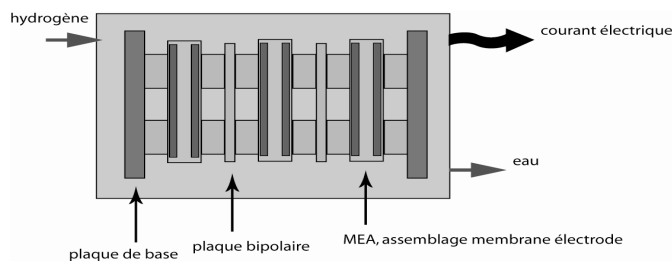


Figure 3-2 : Schéma simplifié d'un assemblage bipolaire pour une PàC.

¹ La technologie liée à cette configuration a été développée surtout au Japon et en Europe, en particulier par Siemens [37]

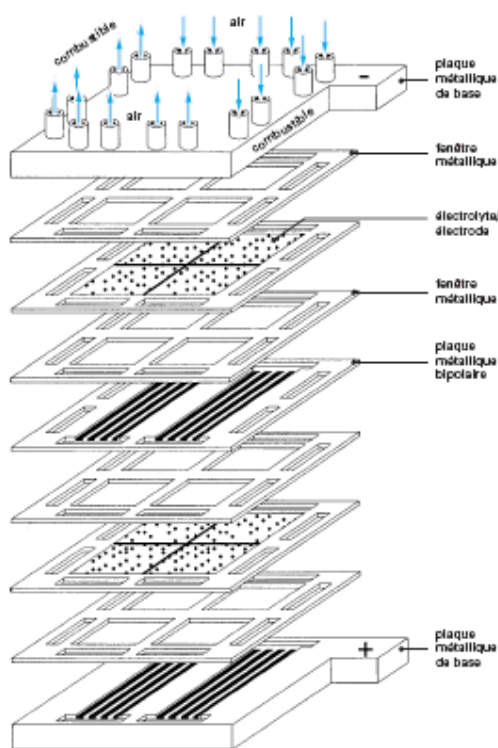


Figure 3-3 : Schéma éclaté d'un assemblage bipolaire pour une PàC

Les cellules élémentaires sont mises en contact à l'aide d'un matériau d'interconnexion, dénommé plaque bipolaire, à base d'alliage métallique comme le $CrFe_5Y_2O_3$. Ce dernier est usiné électrochimiquement pour y creuser des canaux permettant la circulation des gaz d'électrodes [37].

3.2 Configuration tubulaire

La compagnie Siemens, Westinghouse Electric Corporation (maintenant Siemens- Westinghouse), est propriétaire de la technologie pour la conception et le développement technologique de la configuration tubulaire. La cellule se présente sous forme d'un tube de lanthane dopé, matériau de cathode, de 1,9 mm d'épaisseur, qui sert comme support des matériaux actifs, **Figure 3-4**. Ce tube est ensuite recouvert d'une fine couche d'électrolyte sur la totalité de sa surface, à l'exception d'une bande de 9 cm de large le long du tube. Cette bande est recouverte d'une couche étanche de matériau d'interconnexion. L'anode est déposée sous forme d'une couche poreuse sur la totalité de la surface de l'électrolyte, à l'exception d'une étroite zone au voisinage du matériau d'interconnexion [37].

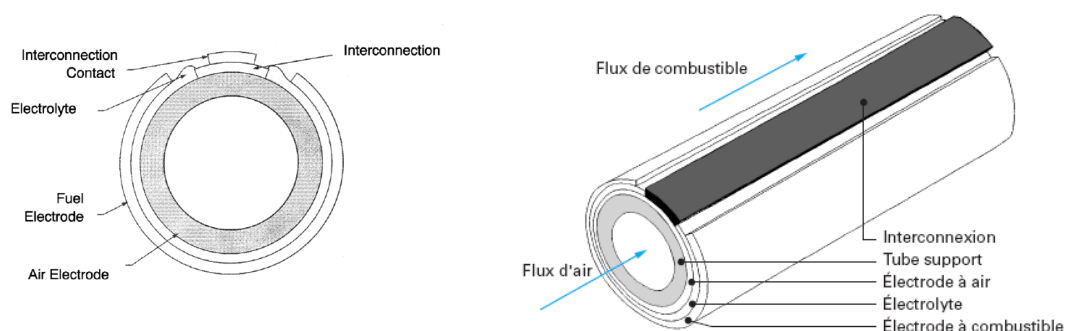


Figure 3-4 : Configuration tubulaire d'une PàC, Siemens-Westinghouse
[37]

L'oxygène ou l'air est injecté à l'intérieur de la cellule électrochimique à l'aide d'un tube céramique et parcourt la zone annulaire comprise entre la cellule et le tube injecteur. Le combustible circule à l'extérieur de la cellule. Les cellules tubulaires sont mises en contact au moyen de coussinets en feutre de nickel, **Figure 3-5**.

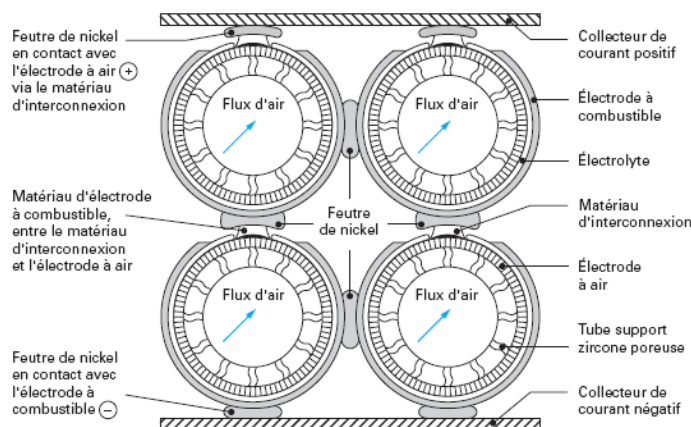


Figure 3-5 : Assemblage des cellules, configuration tubulaire, Siemens-Westinghouse [37]

3.3 Configuration monolithique

La configuration monolithique est un arrangement du type nid d'abeilles, Figure 3-6, [37].

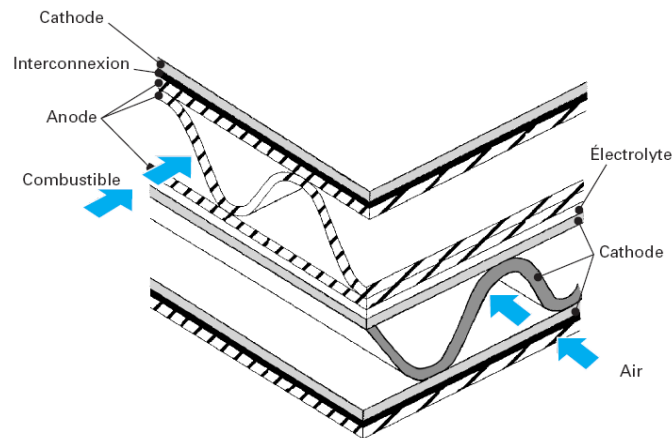


Figure 3-6 : Configuration monolithique [37].

Les canaux de gaz oxydant et combustible sont formés de couches plissées de matériaux de cathode et d'anode respectivement. Ces couches sont alternativement séparées par un ensemble multicouche plan mettant en jeu la séquence cathode/électrolyte/anode puis la séquence anode/matériau d'interconnexion/ cathode.

3.4 Classification des piles à combustibles

Il existe différents types de piles à combustibles :

- Pile alcaline
- Pile à membrane échangeuse d'ions, PEMFC
- Pile à acide phosphorique, PAFC
- Pile à carbonate fondu, MCFC
- Pile à oxyde solide, SOFC
- Pile à méthanol, DMFC

3.4.1 Pile à combustible alcaline

Les piles alcalines utilisent une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium comme électrolyte [17].

3.4.2 Pile à membrane polymère échangeuse de proton PEMFC

Une pile de type PEMFC utilise une membrane échangeuse de protons, responsable de la conductivité ionique. Comme une pile classique, elle consomme son oxydant (ici l'oxygène O_2) et son réducteur (ici l'hydrogène H_2). Elle continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en hydrogène et oxygène. Le réducteur peut être du méthanol ou du gaz naturel.

À l'anode, a lieu la réaction suivante : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Il y a donc production de 2 électrons par molécule de dihydrogène. L'ion H^+ passe de l'anode à la cathode et provoque un courant électrique par transfert des électrons dans le circuit électrique. À la cathode, les ions H^+ sont consommés suivant la réaction : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$. Les réactions sont rendues possibles par la présence d'un catalyseur de dissociation de la molécule de dihydrogène, qui peut être une fine couche de platine divisé sur un support poreux qui constitue l'électrode à hydrogène

3.5 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane d'échange de protons, PEMFC

Le principe électrochimique de fonctionnement d'une PEMFC est représenté sur la **Figure 3-7**, une PEMFC est constituée d'une membrane polymère ionique disposée entre une anode et une cathode, la membrane et l'électrode forment un assemblage membrane électrode désigné par MEA (*Membrane Electrode Assembly*).

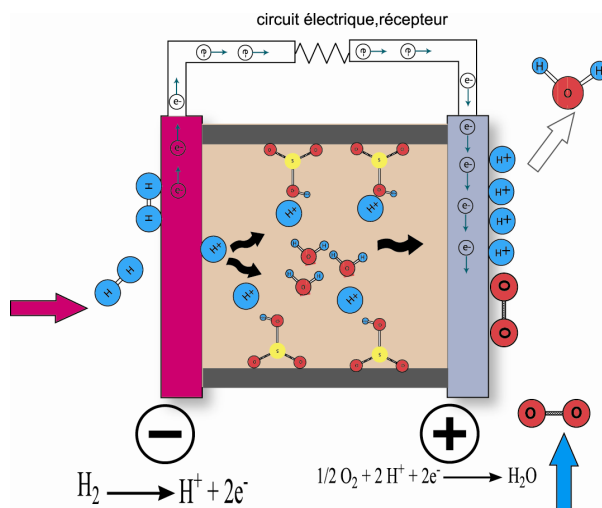


Figure 3-7 : Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC.

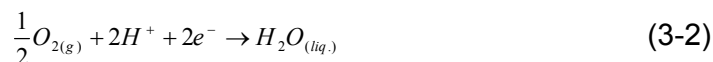
Un jet d'hydrogène est dirigé vers le côté anode de l'assemblage de la membrane-électrode (MEA). Il est à cet instant divisé catalytiquement en protons et électrons. Cette réaction d'oxydation dans la demi-cellule est décrite par les équations suivantes :

Au niveau de l'anode, il y a oxydation de l'hydrogène, H_2 en réducteur protonique H^+ :

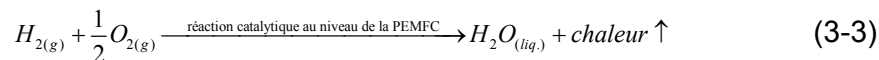


Dans le même temps, un flux d'oxygène est dirigé du côté cathode de MEA. Les molécules de dioxygène réagissent avec les protons traversant la membrane électrolyte polymère et les électrons arrivent par le circuit externe afin de former des molécules d'eau. Cette réaction de réduction dans la demi-cellule électrolytique est :

Au niveau de la cathode, il y a réduction de l'oxygène, O_2



La réaction globale est la suivante :



3.6 Structure d'une pile à combustible PEMFC

Les composantes essentielles d'une pile à combustible sont [20]

- La membrane échangeuse d'ions.
- Les électrodes
- Les plaques bipolaires

3.6.1 La membrane PEMFC

Les membranes utilisées possèdent dans leurs structures polymérisées des groupements acides échangeurs de protons, généralement - SO_3H ou - $COOH$, permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique [37].

Les membranes qui ont reçu un intérêt particulier appartiennent à la famille des structures perfluorées, ou membrane acide perfluorosulfonique, dont le squelette de base est le Téflon®* sulfoné, addition d'un groupement acide sulfonique $-SO_3H$. La macromolécule qui en résulte est désignée sous le nom de Nafion® dont la structure, avec la partie hydrophobe et hydrophile, est représentée **Figure 3-8**, [18].

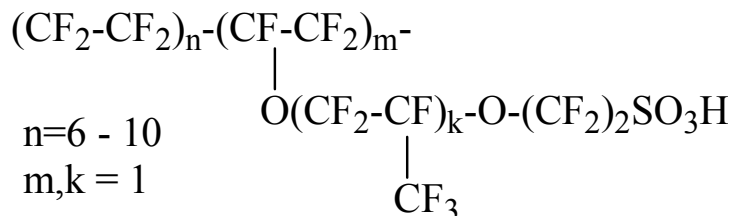
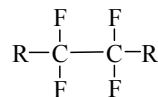


Figure 3-8 : Structure chimique de la membrane Nafion® DuPont®
[18][61]

Dans la famille des Nafion®, il existe le Nafion®115 et le Nafion®117, les deux premiers chiffres représentent la masse molaire, ainsi dans 117, 11 représente 1100 gmol^{-1} , le dernier chiffre 7 représente l'épaisseur de la membrane en unité Anglo-saxons mil (1 mil = $0.001 \text{ inch} = 2.54 \times 10^{-3} \text{ cm}$), (7 mil).

*Téflon.

Le Téflon est le polytétrafluoroéthylène (PTFE), de formule chimique :



Le Téflon a été découvert par Roy J. Plunkett (1910-1994) de DuPont en 1938 et qui fut introduit commercialement en 1949. Il est commercialisé sous les marques Téflon®, Hostalen®, Hostaflon® ou Fluon®.

La fabrication de la membrane polymère est la suivante [28] :

- à partir du polyéthylène issu de la polymérisation de l'éthylène, **Figure 3-9**, on procède à la substitution de l'hydrogène par le fluor, **Figure 3-10**, le produit obtenu est le Téflon (PTFE)
- on fait subir au Téflon une réaction de sulfonation, addition d'un groupement acide $-SO_3H$, **Figure 3-11** dont la liaison avec la macromolécule est de type ionique, ainsi la terminaison de la chaîne polymère est un ion SO_3^- , d'où le nom ionomère attribuer à la membrane.

Un fait remarquable qui résulte de l'attraction entre les deux ions SO_3^- et H^+ , est que la macromolécule perfluorosulfonée tend à s'agglomérer [28].

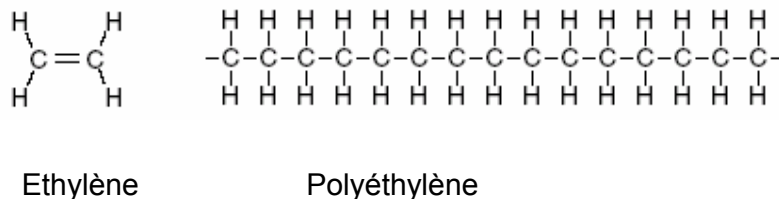


Figure 3-9 : Structure du polyéthylène

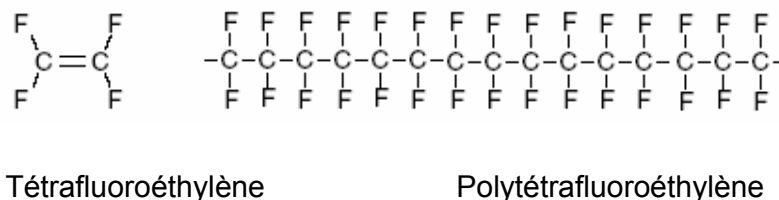


Figure 3-10 : Structure du Téflon (PTFE)

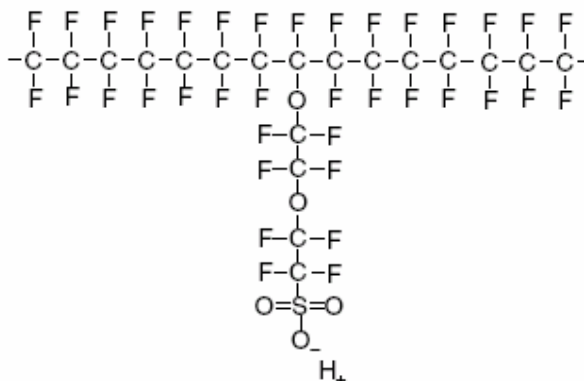


Figure 3-11 : Structure du copolymère perfluorosulfonique

3.6.1.1 Paramètres et caractéristiques de la membrane PEMFC

3.6.1.1.1 Hydratation de la membrane

Dans ce paragraphe, nous allons discuter de l'importance de l'hydratation de la membrane. La membrane permet le transfert des protons de l'anode vers la cathode, de plus la membrane a également un rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces. D'après le fonctionnement d'une pile à

combustible à membrane échangeuse d'ions, il est évident que la conductivité du système repose sur la quantité d'eau dans la membrane. Cette quantité doit être contrôlée, puisqu'une faible hydratation provoque la réduction de la conductivité qui conduit à un abaissement des performances de la pile, et un excès d'eau provoque le blocage des pores de la couche de diffusion et du catalyseur et interruption du processus électrochimique.

3.6.1.1.2 Sorption de l'eau dans la membrane

Pour quantifier la capacité de la membrane de sorption de l'eau on définit la variable λm comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de site sulfoniques (SO_3^-) disponibles dans le polymère [18]:

$$\lambda m = \frac{\text{nombre de molécules d'eau}}{\text{nombre de site } SO_3^-} \quad (3-4)$$

(λm varie de 2 à 22)

La première molécule d'eau qui entre en contact avec la membrane a pour effet de dissocier les groupements sulfonés qui agissent comme des sites de nucléation, en ion hydronium H_3O^+ [18].

Pour λm variant de 1 à 2. Etant donné la nature hydrophobe du squelette de la membrane Nafion, et de la nature hydrophile des groupements sulfonâtes, il est raisonnable de considérer que toutes les molécules d'eau absorbées sont associées aux sulfonâtes. D'ailleurs, les ions hydroniums seront localisés sur les groupements sulfonâtes [18], parce que la quantité de l'eau absorbée est insuffisante pour la formation d'une phase continue de l'eau, la conductivité sera extrêmement basse. La Figure 3-12 est un schéma de l'état d'une membrane pour $\lambda m = 1$ et $\lambda m = 2$.

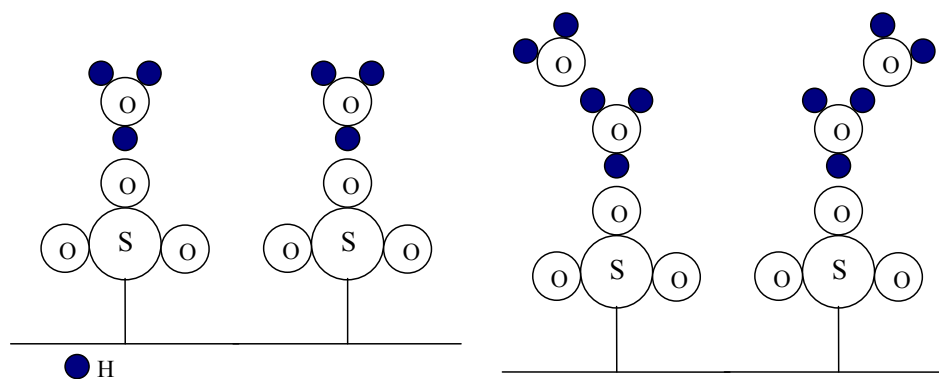


Figure 3-12 : Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion pour $\lambda m = 1$ et $\lambda m = 2$.

Au fur et à mesure de l'augmentation des molécules d'eau, les liaisons hydrogène dans le groupement SO_3^- deviennent plus faibles

Pour λm variant de 3 à 5. Les groupements autour de la fonction SO_3^- augmentent, on observe une mobilité prononcée des protons [18]. La conductivité de la membrane est faible pour λm inférieur à 5, au-delà de 5, la membrane devient plus conductrice puisque les groupements hydratés commencent à se relier sans coalescence, Figure 3-13.

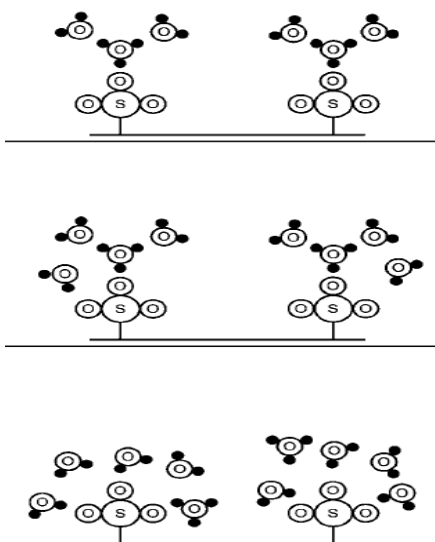


Figure 3-13 : Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion pour $\lambda m = 3$, $\lambda m = 4$ et $\lambda m = 5$.

Pour $\lambda m \geq 6$. L'accumulation des molécules d'eau ressemble à l'accumulation des gouttes d'eau pour former au fur et à mesure un film continu d'eau, on parle alors de formation d'une phase continue, la mobilité des protons est semblable à celle observée dans le cas de la mobilité dans un volume d'eau, sans présence de Nafion. La Figure 3-14 est une représentation schématique des états d'hydratation pour $\lambda m = 6$ et $\lambda m = 14$.

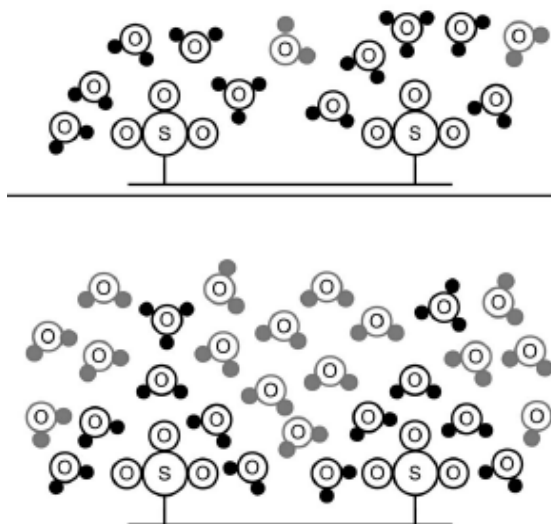


Figure 3-14 : Schéma d'hydratation pour la membrane Nafion pour $\lambda m = 6$ et $\lambda m = 14$.

3.6.1.1.3 Mécanisme de transport de l'eau dans la membrane

L'eau est produite au niveau de la cathode, la différence de concentration de l'eau entre l'anode et la cathode favorise la diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode, ce qui maintient, dans le cas idéal, la membrane à un niveau d'hydratation acceptable. Toutefois, on observe un autre phénomène au niveau de l'anode, les ions H^+ qui sont transférés de l'anode vers la cathode déplacent avec eux des molécules d'eau, c'est le phénomène d'électrosmose [28] l'anode se trouve ainsi déshydratée.

Dans le cas du fonctionnement de la pile à des températures supérieures à 60°C [28], l'écoulement de l'air chaud provoque au niveau de la cathode aussi une déshydratation, c'est dans ce cas qu'on procède à une humidification externe de l'air (ou de l'oxygène) ou même de l'hydrogène qui alimente la pile.

Un problème additionnel aux phénomènes précédents, est le maintien d'une hydratation constante tous le long de la membrane, même si on assure une hydratation adéquate aux niveaux de l'anode et de la cathode, les phénomènes électrochimiques et d'évaporation peuvent accentuer soit une déshydratation soit un excès d'eau. Ce problème est soluble par une optimisation de tous les éléments de la pile.

3.6.1.1.4 Résistivité ou conductivité ionique

Les performances d'une pile dépendent, entre autres, de la facilité avec laquelle le proton parvient à traverser la couche de la membrane de l'anode à la cathode, on parle de la conductivité ionique qui dépend de la teneur en eau.

En effet, les protons ne peuvent migrer sous l'effet du champ électrique que s'ils possèdent autour d'eux un cortège d'eau de solvation (environ 2 à 5 molécules d'eau par proton). Cette caractéristique est très importante lors de la mise au point de la pile, compte tenu des flux d'eau à gérer.

3.6.1.1.5 Perméation gazeuse

C'est une propriété qui détermine l'étanchéité de la membrane. Elle représente le flux de gaz traversant la membrane soumise à un gradient de pression de ce même gaz par unité de surface et d'épaisseur de la membrane [37].

3.6.2 Les électrodes

Les électrodes sont généralement fabriquées en Platine, elles doivent :

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

3.6.3 Plaques bipolaires

Ce sont les plaques qui sont en contact avec la surface des électrodes et qui permettent sur toute la surface de l'électrode :

- la distribution des gaz
- la collecte des électrons
- l'évacuation des produits formés (l'eau à l'anode).

Ce sont, en général, des plaques de graphite ou d'un métal résistant aux corrosions acides de la membrane et oxydante du milieu réactionnel.

Des canaux de distribution des gaz et d'évacuation d'eau sont gravés dans ces plaques, une mousse métallique peut également jouer ce rôle.

3.7 Assemblage d'une Pile à combustible

Le schéma type d'un assemblage membrane électrode est représenté Figure 3-15.

Sur les deux faces de la membrane se trouve la couche de diffusion (CD), en anglais Gas Diffusion Layer (GDL) ou Porous Backing Layer : une couche hydrophobe composée d'un mélange de noirs de carbone et de PTFE. Cette couche permet une répartition homogène du combustible, H_2 , sur toute la surface active de l'électrode ainsi que d'amener le courant (conduction électronique) vers la couche active, connexion électrique entre la plaque bipolaire et le catalyseur en carbone supporté [28],[20][72].

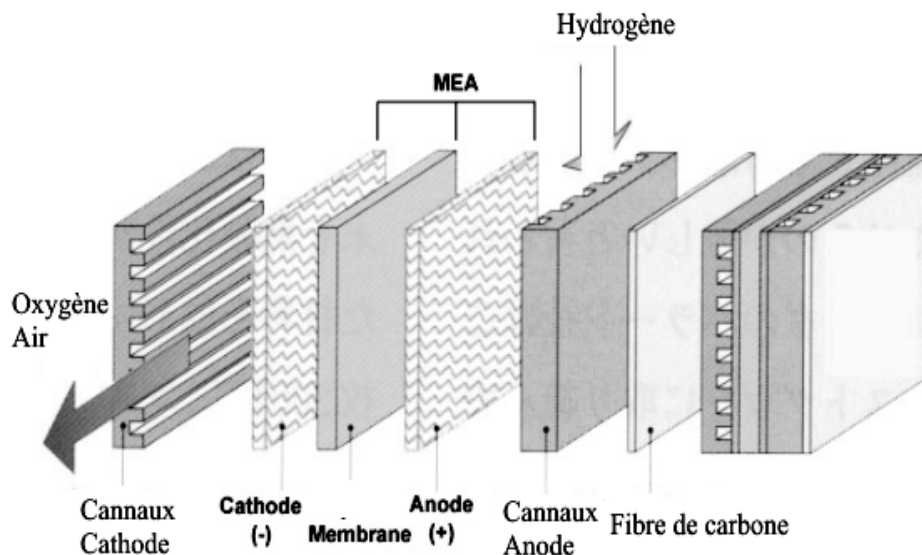


Figure 3-15 : Coupe éclatée d'un assemblage d'une PàC - PEMFC

La couche active (CA), en contact direct avec la membrane est le siège de la réaction électrochimique. Elle est composée de l'électrocatalyseur supportée par des particules de carbone (submicroniques), du Nafion® (conducteur ionique) et du PTFE hydrophobe (canaux de gaz)[72].

Dans le compartiment anodique et cathodique, on trouve un répartiteur de gaz, plaque en métal ou en graphite avec canaux de répartition ou mousse métallique poreuse, qui sert à la fois de support mécanique pour le cœur de pile et de collecteur de courant.

3.8 Fonctionnement de la couche active

Dans une PEMFC, le gaz n'est pas en contact direct avec l'électrocatalyseur, il doit se solubiliser dans l'électrolyte polymère hydraté avant de diffuser vers le site catalytique [72].

Les étapes du mécanisme de la réaction catalytique sont :

- l'activation, plus précisément la cinétique de la réaction électrochimique
- la migration des espèces ioniques dans la membrane Nafion® (H^+)
- la diffusion d'espèces dissoutes dans la membrane Nafion® (H_2 , O_2)

- la diffusion des gaz dans les couches de diffusion
- La chute ohmique dans le carbone est généralement négligeable devant les autres phénomènes limitant.

La modélisation du mécanisme du mouvement de l'eau dans la membrane est très importante, puisque la conductivité de la membrane et la résistance au transfert dépend de la quantité d'eau qui existe dans la membrane et qui permet aux protons de se déplacer.

CHAPITRE 4

ASPECT THERMODYNAMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PILE À COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC

Une analyse du fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC est proposée dans ce chapitre, il s'agit de décrire l'aspect thermodynamique et l'estimation du rendement théorique. Par défaut, le terme PàC désigne une pile de type PEMFC, aussi les expressions algébriques seront données au chapitre qui traite de l'électrolyse de l'eau.

4 Thermodynamique de la Pile à Combustible

La transformation chimique qui se déroule au niveau de la pile, implique le déplacement des protons de l'anode vers la cathode, cela implique un travail de force qui engendre ce déplacement et création d'une tension aux bornes des électrodes. La transformation électrochimique est une réaction spontanée associée à la grandeur thermodynamique G , enthalpie libre ou énergie de Gibbs définie comme l'énergie disponible pour effectuer un travail au milieu extérieur en négligeant le travail effectué par des changements de pression et de volume [19].

Pour la réaction globale de la pile à combustible :



L'énergie de Gibbs ΔG (J/mol) associée à cette transformation s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_{f,H_2O} = G_{H_2O} - G_{H_2} - 0.5G_{O_2} \quad (4-2)$$

$\Delta G_{f,H_2O}$ enthalpie libre de formation de l'eau, [J/mol]
 G_{H_2O}, G_{H_2} enthalpie libre de l'eau et de l'hydrogène respectivement, [J/mol]
 G_{O_2} enthalpie libre de l'oxygène, [J/mol]

Il est possible de traduire la relation qui existe entre l'énergie libre de Gibbs et l'énergie électrique délivrée par la pile à combustible, puisque pour une molécule d'hydrogène il faut deux électrons pour une molécule d'eau produite, ainsi la charge électrique totale transposée par les deux électrons est égale à :

$$-2N \cdot e = -2F \quad (4-3)$$

F nombre de Faraday = 96485 C/mol

N nombre d'Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$

e charge électrique d'un électron = $1.602 \cdot 10^{-19}$ C

Le travail délivré par la PàC est le produit de la charge électrique transposée et la tension aux bornes de la PàC [28] [19], pour un système réversible le travail électrique correspond à l'énergie de Gibbs :

$$E_{rev} = E_{T,p}(\text{volt}) = \frac{-\Delta G_{f,H_2O}(T,p)}{nF} \quad (4-4)$$

E_{rev} tension réversible de la pile à combustible, [V]

n nombre d'électrons échangés pendant la réaction électrochimique

4.1 Rendement et efficacité d'une pile à combustible PEMFC

Le rôle d'une pile à combustible est la conversion d'une énergie chimique vers une énergie électrique. L'efficacité avec laquelle cette conversion s'effectue est assimilée à la capacité de la pile de réaliser une réaction totale des réactifs, l'hydrogène et oxygène, sans perte de puissance et sans frottement. Toujours est-il que l'idéalité de cette définition n'est qu'une asymptote du cas réel du fonctionnement de la pile, processus irréversible avec frottement.

4.1.1 Définition du rendement

Le rendement des transformations chimiques est défini globalement par le rapport entre l'énergie récupérée ou utilisée par l'énergie fournie [19][28] :

$$\eta_{eff} = \frac{\text{énergie récupérée}}{\text{énergie fournie}} \quad (4-5)$$

La transformation chimique qui définit le fonctionnement d'une pile à combustible, est une réaction semblable à une combustion [28], les matériaux sollicités sont habituellement brûlés pour libérer leur énergie, ainsi il est judicieux de comparer l'énergie électrique produite à la chaleur qui serait produite en brûlant le carburant, l'hydrogène.

L'énergie libérée lors de la combustion des réactifs correspond à l'enthalpie de combustion ΔH_C , qui dépend de l'état des réactifs avant et après la réaction. Pour la combustion de l'hydrogène créant de l'eau, on considère deux possibilités.

La première est la création d'eau sous forme de vapeur [19] :



$\Delta H_c = -241,83$ kJ/mol. Cette valeur de l'enthalpie est définie comme le pouvoir calorifique inférieur (PCI) [19].

La deuxième est la création d'eau sous forme de liquide [19] :



$\Delta H_c = -285,84$ kJ/mol. Cette valeur de l'enthalpie est définie comme le pouvoir calorifique supérieur (PCS). [19].

Remarque

Il est toujours nécessaire de spécifier quelle valeur du pouvoir calorifique est utilisée pour indiquer un rendement. Par défaut c'est le pouvoir calorifique supérieur qui est utilisé.

Ainsi le rendement de la pile à combustible s'écrit :

$$\eta_{eff} = \frac{-2 \times F \times E}{-\Delta H_c} \quad (4-8)$$

4.1.1.1 Rendement énergétique maximal ou rendement thermodynamique

Il existe beaucoup d'obstacle technologique qui limite le rendement d'une pile à combustible. Avec l'énergie libre de Gibbs qui indique l'énergie électrique maximale qui peut être produite dans une pile à combustible, il est possible de donner une limite supérieure pour le rendement, cette grandeur est appelée rendement énergétique maximal ou rendement au sens du premier principe de thermodynamique [28][19] :

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G_{pile}}{\Delta H_{pile}} \quad (4-9)$$

$\Delta H_{pile}, \Delta G_{pile}$ enthalpie et enthalpie libre de PàC qui correspond à la réaction chimique de formation de l'eau, [J/mol]

A la température standard de 25 °C et une pression de 1 bar, pour l'eau produite à l'état liquide, la variation de l'enthalpie libre standard, $\Delta G^{1\text{ bar}}(25^\circ\text{C}) = -237.2\text{ kJ/mol}$, et la variation d'enthalpie $\Delta H^{1\text{ bar}}(25^\circ\text{C}) = -285.8\text{ kJ/mol}$, le rendement thermodynamique vaut alors $\eta_{max} = 83\%$.

Nous avons évalué l'évolution du rendement thermodynamique en fonction de la pression et en fonction de la température, les résultats sont présentés ci-dessous.

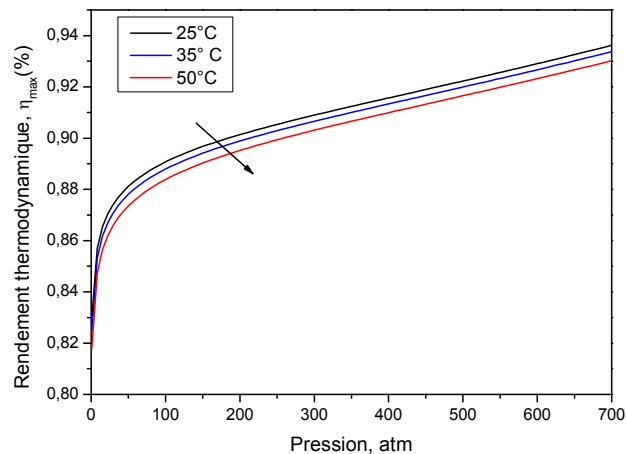


Figure 4-1 : Rendement thermodynamique en fonction de la pression et de la température

Afin d'estimer l'ordre de grandeur du rendement d'une pile à combustible, il est intéressant de comparer ce rendement avec celui d'autres modes de conversion d'énergie. Le rendement de référence idéal est celui d'un moteur à explosion évoluant selon un cycle de Carnot, le rendement s'écrit [28] :

$$\eta_{CARNOT} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4-10)$$

T_1 La température maximale que peut atteindre le moteur, [K]

T_2 La température de sortie du fluide de combustion, [K]

Nous avons effectué une comparaison théorique entre le rendement pour la pile à combustible et un moteur thermique à combustion fonctionnant suivant le cycle de Carnot [28][19], avec les conditions suivantes : pression atmosphérique, $T_2 = 50^\circ\text{C}$, (la valeur 50°C à la limite inférieure de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC), $T_1 = T_{pile}$. Le résultat est représenté **Figure 4-2**.

Remarque

L'intervalle de température de 30°C à 100°C correspond à la température de fonctionnement d'une PEMFC.

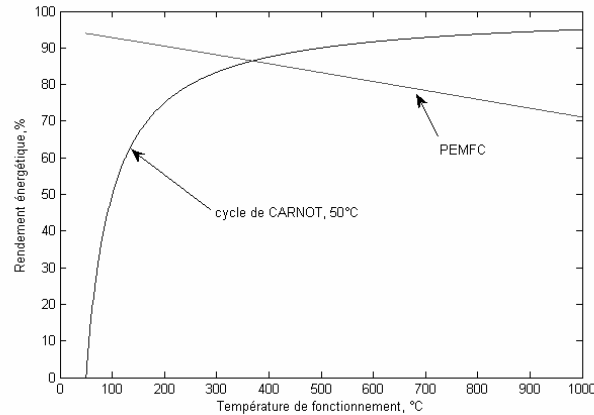


Figure 4-2 : Rendements énergétiques maximaux : comparaison entre une PàC et un moteur thermique.

La **Figure 4-2**, montre que pour $T < 370$ °C, la pile à combustible à un rendement meilleur que le moteur thermique. Pour des températures supérieures à 370 °C le moteur thermique fonctionnant en cycle de CARNOT exhibe un meilleur rendement.

4.1.1.2 Rendement en tension

D'après l'équation (4-5) il est possible de définir deux valeurs distinctes de la tension de la pile à combustible. Si on considère un fonctionnement réversible de la PàC on définit la force électromotrice de la pile par l'expression suivante :

$$E_{T,p}(\text{volt}) = \frac{-\Delta G(T, p)}{nF} \quad (4-11)$$

L'énergie véhiculée par la pile à combustible dépend de l'évolution en termes d'énergie de Gibbs [28].

Si on considère que le système convertit totalement l'apport d'enthalpie des réactifs en énergie électrique, la tension s'écrit alors :

$$V_{T,p}(\text{volt}) = \frac{-\Delta H(T, p)}{nF} \quad (4-12)$$

Nous représentons l'évolution des tensions aux bornes de la pile à combustible à pression constante en fonction de la température de fonctionnement, Figure 4-3 et Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Tensions aux bornes de la pile à combustible en fonction de la température

Température, °C	E/volt	V/volt
25	1.184	1.253
80	1.172	1.256
100	1.167	1.257
200	1.142	1.262
400	1.090	1.271
600	1.034	1.280
800	0.977	1.287
1000	0.919	1.292

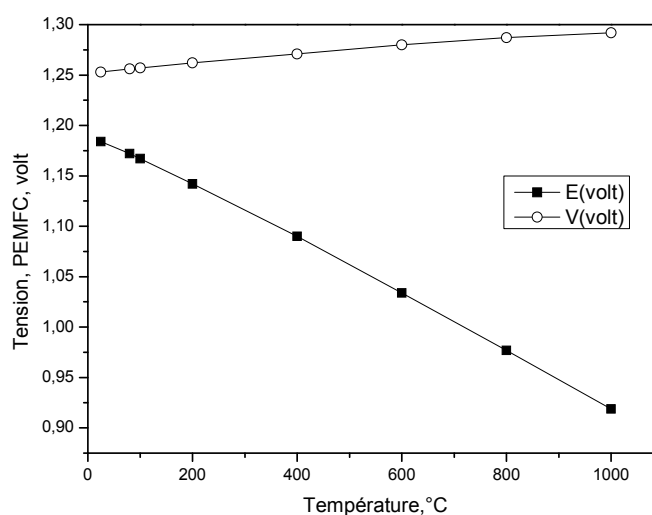


Figure 4-3 : Tensions aux bornes de la pile à combustible, PEMFC

La tension de 1.48 V correspond à la tension à vide d'une pile qui transforme toute l'énergie disponible dans les gaz en électricité (PCS). D'après la deuxième loi de thermodynamique, il est impossible de réaliser une transformation pour laquelle du travail serait produit exclusivement par un apport de chaleur à partir d'une source de chaleur unique, il s'agit donc d'une valeur purement théorique permettant un calcul simple du rendement énergétique à partir de la tension aux bornes de la pile. Pour une température de 25 °C nous avons deux valeurs qui correspondent aux PCI et PCS : 1.2530 Volt PCI et 1.4811 Volt PCS ; il s'agit des tensions théoriques à 100 % d'efficacité.

Pour différentes raisons, l'énergie délivrée par la pile à combustible ne correspond pas à l'énergie libre de Gibbs, et la tension théorique de 1.253 volt

n'est jamais atteinte dans une vraie pile. Plusieurs facteurs interviennent dans cette perte de tension [19] :

- la surtension d'activation due à la vitesse de la réaction électrochimique. Une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction, similaire à l'étincelle nécessaire pour démarrer une explosion.
- le courant interne et les fuites de combustible à travers la membrane sont des phénomènes à effets identiques. Dans le premier cas, on observe un courant dû à une faible conductivité en électrons de la membrane, dans l'autre cas, de l'hydrogène passe par la membrane sans participer à la réaction. Vue de l'extérieur, les phénomènes sont identiques.
- les pertes ohmiques dues aux mouvements d'électrons dans les différents matériaux et aux flux d'ions H^+ dans la membrane.
- la surtension de concentration due à la concentration des réactants aux électrodes.

Le rendement en tension est le rapport de la tension réelle sur la tension théorique [19][28] :

$$\eta_{tens \rightarrow PCI} = \frac{V}{1.253} \quad (4-13)$$

$$\eta_{tens \rightarrow PCS} = \frac{V}{1.481} \quad (4-14)$$

4.1.1.3 Rendement en matière

La pile à combustible consomme une quantité de gaz qui serait nécessaire à la réaction. Pour des raisons de distribution à l'intérieur de la pile et des impuretés des gaz, un certain excès est toujours nécessaire. Les pertes en énergie calorifique ne sont pas les seuls responsables de la déviation de la tension réelle de celle théorique, il existe aussi un rendement en matière qui quantifie la quantité qui contribue efficacement à la réaction chimique. En effet, la quantité d'hydrogène qui alimente une pile à combustible, n'est pas totalement convertit, il existe une quantité qui ne réagit pas.

On retrouve ainsi le rendement en quantité de matière définie par rapport à la consommation de matière, notamment les gaz qui interviennent dans le fonctionnement de la pile à combustible. En pratique tout le gaz fourni n'est pas

consommé par la pile, et on définit un coefficient d'utilisation des gaz [28] U_f défini par la relation suivante :

$$U_f = \eta_{matière} = \frac{\text{quantité de combustible qui a réagit}}{\text{quantité de combustible qui alimente la pile}} \quad (4-15)$$

Ce paramètre est estimé typiquement à $U_f = 0.95$.

4.1.1.4 Rendement global

Le rendement global traduit la contribution des effets du rendement thermodynamique et du rendement de la quantité de matière et du rendement en tension. La formule utilisée est la suivante :

$$\eta_{global} = \eta_{thermo} \times \eta_{matière} \times \eta_{tens} \quad (4-16)$$

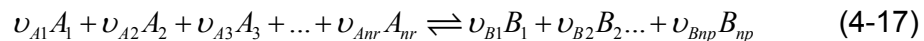
4.2 Tension électrique de la pile à combustible

Les conditions opératoires influencent considérablement les performances de la pile à combustible, il est d'une importance capitale de pouvoir identifier les zones de perte et de gain de performance. Le paramètre important pour ce genre d'investigation est la tension aux bornes de la pile à combustible. La réaction au niveau de la PàC est une réaction de combustion, nous proposons deux approches pour établir le potentiel réversible de la pile à des pressions réduites et à hautes pressions, aussi nous avons considéré l'évolution de l'eau produite au niveau de la cathode de la PàC à l'état liquide pour des températures inférieures à la température de changement de phase, pour les basses pressions et aussi pour les hautes températures.

4.2.1 Potentiel de la pile pour des pressions réduites

4.2.1.1 Approche thermodynamique classique – équation de Nernst

Pour établir une relation générale, on considère la réaction chimique globale suivante :



A_i	réactif i
B_i	produit i
nr	nombre total de réactif
np	nombre total de produit
ν_{Ai}	coefficient stoechiométrie du réactif A_i

ν_{Bi} coefficient stoechiométrie du produit Bi
 a_i activité chimique de l'élément i , rapport de la pression partiel à la pression standard
 $a_i = p_i / p^0, p^0 = 1 \text{ atm}$

ΔG enthalpie libre de la réaction à T et p

ΔG^0 enthalpie libre de la réaction à $T = 298.15 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ atm}$

L'enthalpie, l'entropie et l'énergie de Gibbs sont des fonctions d'état, leur dépendance vis-à-vis de la température et de la pression est déterminée par les conditions de l'état considéré et non du chemin ou du processus théorique qui conduit à cet état. Il est possible de postuler un parcours thermodynamique quelconque, établissant un lien entre les conditions physiques des réactifs à l'état standard et les réactifs à l'état caractérisé par une température et une pression quelconque T, p . Nous proposons le schéma illustré **Figure 4-4**, ci-dessous.

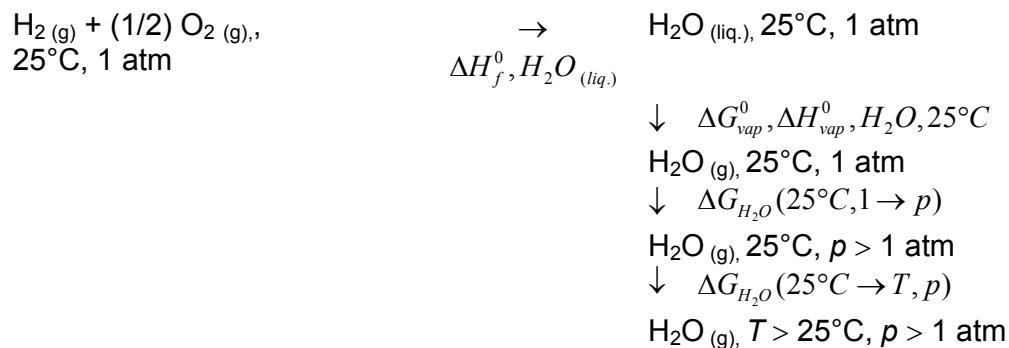


Figure 4-4 : Chemin possible de la réaction chimique pour la PàC

D'après l'illustration précédente, l'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs calculée à une température T et une pression p est déduite de l'évolution du système entre deux étapes ; la première à température constante la deuxième à pression constante

On traduit le calcul par l'expression thermodynamique globale suivante :

$$\Delta G_{\text{système}}(25^\circ\text{C} \rightarrow T, 1 \rightarrow p) = \Delta G_{\text{système}}(25, 1 \rightarrow p) + \Delta G_{\text{système}}(25^\circ\text{C} \rightarrow T, p) \quad (4-18)$$

4.2.1.2 Variation de l'enthalpie libre en fonction de la pression à température constante

En exploitant la relation fondamentale de thermodynamique [35][74], concernant l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température et de la pression :

$$dG = vdp - SdT \quad (4-19)$$

v volume du système, [m^3], p pression, [atm], T température, [K]

Pour un processus réversible évoluant à température constante nous avons :

$$dG = vdp \quad (4-20)$$

Pour un gaz parfait dont l'état est décrit par l'équation des gaz parfaits $p v = n R T$, l'équation (4-20) devient :

$$dG = vdp = nRT \frac{dp}{p} \quad (4-21)$$

La différence d'enthalpie libre entre deux états, quand la pression varie de p_1 à p_2 est :

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2} = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (4-22)$$

L'équation devient plus simple quand l'état initial est l'état standard $p_1 = p_0 = 1 \text{ atm}$, ainsi nous aurons à partir de (4-22) :

$$\Delta G(p_1 = p_0 \rightarrow p_2 = p) = nRT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4-23)$$

4.2.1.3 Variation de l'enthalpie libre en fonction de la température à pression constante

A partir de l'équation (4-19) il est possible de reproduire la variation de l'enthalpie libre de la réaction en fonction de la température à pression constante :

$$dG = -SdT \quad (4-24)$$

L'intégration de cette équation entre deux états thermodynamique $1 \rightarrow 2$ donne la relation suivante :

$$\Delta G_{\text{système}}(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 -SdT \quad (4-25)$$

4.2.1.4 Expression classique du potentiel de la PàC en fonction de la pression

L'énergie de Gibbs associée à la réaction chimique de la PàC est :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_{i=1}^{np} a_i^{v_{Bi}}}{\prod_{i=1}^{nr} a_i^{v_{Ai}}} \quad (4-26)$$

Pour l'eau, l'activité est le rapport entre la pression partielle à la pression de saturation :

$$a_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{sat}} \quad (4-27)$$

L'équation de Nernst est déduite de l'équation (4-26) en utilisons l'égalité (4-11)

$$E_{rev} = E_{rev}^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod_{i=1}^{np} a_i^{v_i}}{\prod_{i=1}^{nr} a_i^{v_i}} \quad (4-28)$$

Nous savons que la tension réversible ou tension à vide de la pile à combustible à l'état standard s'écrit de la manière suivante :

$$E_{rev}^0(T, P) = \frac{-\Delta G(298.15 K, 1 \text{ atm})}{2F} \quad (4-29)$$

$$\Delta G(298.15 K, 1 \text{ atm}) = -237.2 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \text{ et } E_{rev}^0(T, P) = -1.2292 \text{ volt}$$

En considérant la réaction stoechiométrique $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(liq)}$, et la simplification des coefficients d'activités nous aurons la relation suivante :

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{p_0} \right)^{0.5} \right] \quad (4-30)$$

Dans plusieurs ouvrages [28][42] la pression de l'eau est considéré comme égale à 1 atm, cette hypothèse est maintenue par presque la plupart des chercheurs, dans ce cas l'équation (4-30) s'écrit :

$$E_{rev} = 1.229 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}) \quad (4-31)$$

Cette équation permet de visualiser l'évolution de la tension d'équilibre en fonction des pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène.

4.2.2 Expression modifiée du potentiel de la PàC en fonction de T et p

4.2.2.1 Variation avec la pression

Les performances d'une pile à combustible dépendent de la température de fonctionnement, cette dépendance se traduit par une relation thermodynamique

entre l'énergie chimique des réactifs et la température. La thermodynamique nous renseigne sur le fait que l'enthalpie libre de Gibbs, enthalpie et entropie sont associées par les relations suivantes :

$$G = H - T \cdot S \quad (4-32)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (4-33)$$

La variation de G d'un état 1 vers un état 2 est donc l'intégrale de la relation précédente :

$$\Delta G = \int_1^2 dG = \int_1^2 dH - \int_1^2 TdS - \int_1^2 SdT \quad (4-34)$$

Si on considère que la transformation de état 1 vers l'état 2 se produit à une température constante T la relation précédente devient :

$$\Delta G = \int_1^2 dG = \int_1^2 dH - T \int_1^2 dS = \Delta H_1^2 - T \Delta S_1^2 \quad (4-35)$$

Cette dernière relation appliquée pour la réaction de formation de l'eau à la température standard se traduit par le calcul suivant :

$$\Delta G_{f,H_2O}^0 = \Delta H_{f,H_2O}^0 - T_0 \Delta S_{f,H_2O}^0 \quad (4-36)$$

$\Delta G_{f,H_2O}^0$ enthalpie libre de Gibbs de formation de l'eau, à l'état standard, [J/mol]

$\Delta H_{f,H_2O}^0$ enthalpie de formation l'eau à l'état standard, [J/mol]

$\Delta S_{f,H_2O}^0$ entropie de formation de l'eau à l'état standard, [J/(mol.K)]

Les données pour l'enthalpie standard de formation de l'eau sont résumées au tableau ci-dessous [28][19] :

Tableau 4-2 : Enthalpie standard de formation de l'eau à 25 °C

	$H (T=298.15, 1 \text{ atm}), \text{ J/mol}$
$H_2O(\text{liq.})$	-285838
$H_2O(\text{gaz})$	-241827

Pour obtenir, une relation exploitable est maniable, nous adoptons l'idée proposée par Balkin [42], à savoir que la variation des termes $\Delta G(T,P)$ et $\Delta H(T,P)$ en fonction de la température n'est pas trop prononcée, il est possible de supposer que $\Delta G_{f,H_2O}^0$ et $\Delta H_{f,H_2O}^0$ sont de bonnes approximations de $\Delta G(T,P)$ et $\Delta H(T,P)$, à pression constante de 1 atm, nous pouvons écrire que :

$$\Delta G_f(T) \cong \Delta H_{f,H_2O}^0 - T\Delta S_{f,H_2O}^0 \quad (4-37)$$

On peut évaluer la valeur de l'énergie de Gibbs à l'état standard par la relation (4-36) et la valeur de l'énergie de Gibbs à la température T par la relation (4-37), on obtient l'équation suivante :

$$\Delta G_{f,H_2O}(T) - \Delta G_{f,H_2O}^0(298.15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = (T - T_0)\Delta S_{f,H_2O}^0(298.15 \text{ K}) \quad (4-38)$$

Cela implique la relation suivante :

$$\Delta G_{f,H_2O}(T) = \Delta G_{f,H_2O}^0(298.15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) + (T - T_0)\Delta S_{f,H_2O}^0(298.15 \text{ K}) \quad (4-39)$$

De façon réduite nous pouvons écrire :

$$\Delta G_{f,H_2O}(T) = \Delta G_{f,H_2O}^0 - (T - T_0)\Delta S_{f,H_2O}^0 \quad (4-40)$$

Puisque le système évolue à pression constante nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\Delta G_{f,H_2O}(T) = \Delta G_{f,H_2O}^0(T_0) - (T - T_0)\Delta S_{f,H_2O}^0 \quad (4-41)$$

Sachant que le potentiel au sens de Nernst de la pile à combustible se déduit de l'énergie de Gibbs, nous pouvons écrire la formule suivante :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G_{f,H_2O}(T, p)}{n \cdot F} = \frac{\Delta G_{f,H_2O}^0 - (T - T_0)\Delta S_{f,H_2O}^0}{n \cdot F} \quad (4-42)$$

Remarque

L'équation (4-42) traduit la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction d'oxydoréduction au sein de la pile à combustible en fonction de la température et de la pression.

La relation finale pour la tension de la pile à combustible en fonction de la température et de la pression est :

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G_{f,H_2O}^0}{n \cdot F} + \frac{\Delta S_{f,H_2O}^0}{n \cdot F}(T - T_0) - \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{\prod_{i=1}^{np} a_i^{\nu_{Bi}}}{\prod_{i=1}^{nr} a_i^{\nu_{Ai}}} \quad (4-43)$$

Si on suppose que l'eau produite est sous forme liquide, dans la gamme de température entre 25°C et 100 °C, l'équation précédente se simplifie suivant la formule suivante :

$$E_{rév} = -\frac{\Delta G_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} + \frac{\Delta S_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} (T - T_0) + \frac{RT}{2 \cdot F} \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \cdot \frac{1}{p_0^{0.5}} \right] \quad (4-44)$$

Généralement l'hydrogène et l'oxygène font partie d'un mélange, H_2 et CO_2 , et de l'oxygène dans l'air, il est judicieux d'exprimer les pressions partielles des réactifs et des produits en fonction de la pression totale p , des fractions molaires de l'hydrogène et de l'oxygène, la pression partielle de l'eau est considérée comme égale à l'unité, $p_{H_2O} = 1$, nous obtenons la relation suivante :

$$p_{H_2} = x_{H_2} \cdot p \quad (4-45)$$

$$p_{O_2} = x_{O_2} \cdot p \quad (4-46)$$

$$E_{rév} = -\frac{\Delta G_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} + \frac{\Delta S_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} (T - T_0) + \frac{RT}{2 \cdot F} \left[\frac{x_{H_2} p \cdot x_{O_2}^{0.5} p^{0.5}}{p_0^{3/2}} \right] \quad (4-47)$$

$$E_{rév} = -\frac{\Delta G_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} + \frac{\Delta S_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} (T - T_0) + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln(x_{H_2} x_{O_2}^{0.5}) + \frac{3RT}{4 \cdot F} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4-48)$$

Concernant $\Delta G_{f,H_2O}^0$, $\Delta S_{f,H_2O}^0$ nous avons les données suivantes [28][19][42] :

$$\Delta G_{f,H_2O}^0 = -237\,200 \text{ J/(mol)} \text{ et } \Delta S_{f,H_2O}^0 = -163.11 \text{ J/(mol K)}$$

Après substitutions des données dans la formule (4-48) nous obtenons l'équation suivante :

$$E_{rév} = 1.2291 - 8.4517 \times 10^{-4} (T - 298.15) + 4.3080 \times 10^{-5} \ln(x_{H_2} x_{O_2}^{0.5}) + 6.4620 \times 10^{-5} \cdot T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4-49)$$

La variation de la tension réversible de la cellule est représentée Figure 4-5, on constate que la tension diminue en augmentant la température de fonctionnement de la pile, l'augmentation de la pression permet d'atteindre des tensions supérieures par rapport aux tensions à l'état standard, d'où l'avantage de favoriser le fonctionnement des piles à hautes pressions. Cette notion sera abordée ultérieurement.

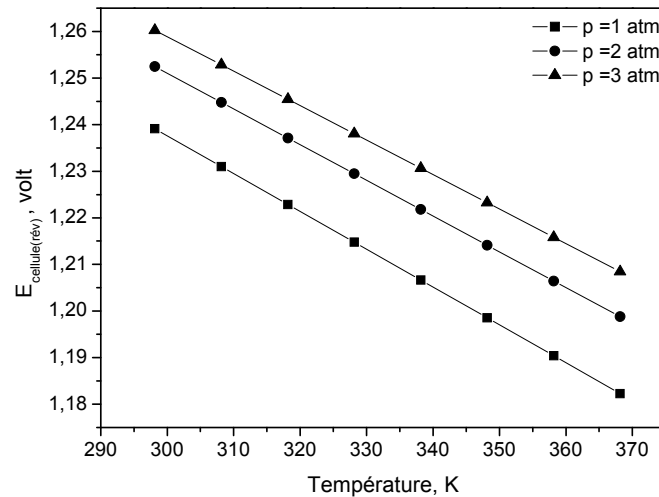


Figure 4-5 : Variation de la tension réversible d'une cellule de pile à combustible en fonction de la pression et de la température.

4.3 Aspect électrochimique de la pile à combustible

Comme expliqué aux paragraphes précédent, la pile constituée par un assemblage d'éléments actifs : plaques bipolaires, membrane, électrodes, développe une résistance électrique, associée aux phénomènes de transfert de charge, de diffusion des espèces, de vitesse de réaction aux électrodes, la tension réelle débitée par la pile est inférieure à la tension réversible $E_{rév}$, cette diminution est attribuée aux pertes de potentiel et aux surtensions.

4.3.1 Perte de potentiel de concentration

L'abaissement du potentiel causé par la perte de concentration ou de débit observé au niveau des canaux de gaz et au niveau de l'interface des électrodes, est noté E_{conc} . On peut se rendre compte de cette perte de masse de l'hydrogène par le fait que la pression au niveau de l'anode, est supérieure à la pression à chaque point de la pile à combustible.

4.3.2 Surtension d'activation

Le mouvement des protons et des électrons engendrent deux types de courants : courant anodique qui traduit le mouvement des ions ou d'électrons de la solution vers l'électrode et le courant cathodique qui traduit le mouvement des ions ou d'électrons de l'électrode vers la solution [43].

Associée au courant anodique et cathodique, la surtension est liée à la présence de phénomènes à caractères dissipatives qui produisent un retard à l'équilibre, on parle de polarisation au passage du courant électrique. En traduit ce phénomène par la quantification de la surtension définie comme la différence entre la tension réelle d'une électrode et sa tension d'équilibre [19] :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4-50)$$

E, E_{eq} tension réelle et réversible, respectivement [V]

Lorsque on considère une cellule électrochimique, la tension aux bornes est égale à la tension réversible diminuée au augmentée par les modules des surtensions selon le sens de fonctionnement de la cellule, dans le cas d'une pile à combustible les surtensions sont à soustraire de la tension réversible, dans le cas d'une cellule d'électrolyse, elles s'ajoutent Figure 4-6 [19] :

$$E_b = E_{rév} \pm \sum_k |\eta_k| \quad (4-51)$$

Pour l'anode nous avons la surtension anodique $\eta_{anode} > 0$ [37] :

$$\eta_{anode}(I) = E_{anode}(I) - E_{anode,eq}(I=0) \quad (4-52)$$

Pour la cathode nous avons la surtension cathodique $\eta_{cathode} < 0$ [37] :

$$\eta_{cathode}(I) = E_{cathode}(I) - E_{cathode,eq}(I=0) \quad (4-53)$$

- I intensité du courant, [A]
- $E_{anode}(I)$ potentiel de l'anode, [V]
- $E_{cathode}(I)$ potentiel de la cathode, [V]
- $E_{anode,eq}(I=0)$ potentiel de l'anode à l'équilibre, [V]
- $E_{cathode,eq}(I=0)$ potentiel de la cathode à l'équilibre, [V]

Il est important de présenter la théorie par laquelle les expressions mathématiques des surtensions découlent.

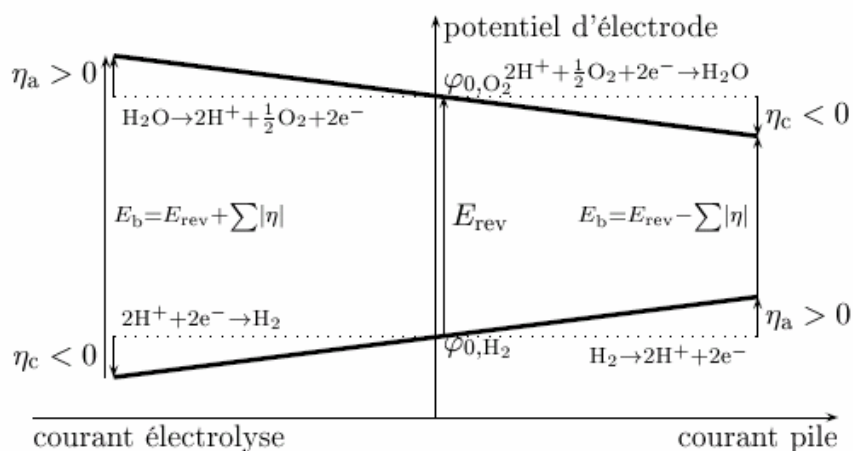


Figure 4-6 : Tension d'une cellule électrochimique dans le cas d'une pile à combustible (à droite) et dans le cas d'un électrolyseur (à gauche), [19].

Une synthèse bibliographique nous a permis de cerner les ouvrages clés en électrochimie, traduisant tous les aspects cinétiques et thermodynamique des cellules électrochimique, comme l'ouvrage de Bard, *Electrochimie Principes, méthodes et applications* [15]. En s'inspirant des travaux de Friede [19], Gellings [56] et de Brett [48], nous avons conclu de présenter la démarche globale et efficace pour l'élaboration des expressions des surtensions regroupée en **Annexe E**.

Le gain théorique obtenu servira à la modélisation du fonctionnement de la pile PEMFC, sujet du chapitre 5.

CHAPITRE 5

MODÉLISATION DU FONCTIONNEMENT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE

Dans ce chapitre, un modèle empirique et un modèle électrochimique sont présentés, ils servent comme outil à l'étude du fonctionnement de la pile à combustible.

Préambule

A partir des travaux scientifiques dédiés à la modélisation des piles à combustible (PàC), il apparaît que les approches de modélisation diffèrent d'un auteur à un autre, mais finalement prétendent à l'estimation des performances, en puissance électrique, de la PàC via l'évaluation des courbes de polarisation et de puissance, puissance développée en fonction de la densité de courant.

Deux approches de modélisation existent dans la littérature. La première approche inclut les modèles mécanistes, qui visent à simuler le transfert de masse de chaleur et les phénomènes électrochimiques dans la PàC. Certains de ces modèles sont focalisés sur la modélisation des composants spécifiques de la PàC, anode, cathode, membrane, et d'autres visent à présenter une simulation complète de la pile. Les pionniers dans ce genre de modélisation sont Bernardi et Verbrugge [45] et Springer et al. [80]. Les deux modèles développés supposent que la cellule fonctionne à l'état stationnaire et isotherme. Ces modèles permettent d'expliquer les processus fondamentaux qui se produisent dans les systèmes de piles à combustible et, par conséquent, peuvent servir comme un outil pour la conception et l'optimisation de différents composants d'une PàC.

La deuxième approche inclut les modèles qui sont basés sur les équations semi empiriques, qui sont appliquées pour prévoir l'effet de différents paramètres d'entrée sur les caractéristiques courant – tension de la PàC, sans examiner en détail les phénomènes physiques et électrochimiques impliqués dans l'opération

d'oxydoréduction. Amphlett & al.[40] ont présenté un modèle avec une approche de base, qui a ensuite été raffinée par Marr [68]. Cette approche de modélisation est la plus souvent destinée à l'optimisation du système, c'est-à-dire à la sélection optimale des composants et les conditions opératoires pour une application spécifique de la pile.

Actuellement, de nombreux modèles électrochimiques sont disponibles pour la PàC, on retrouve ceux des auteurs suivants ; Amphlett et al. [40], Mann et al. [67], Chahine et al. [65], Cownden et al. [51], Hamelin et al. [59], Rowe et al. [75], Fowler et al. [55], von Spakovsky and Olsommer [79], Berning et Djilali [47], Siegel et al. [78], Yerramalla et al. [83], Maxoulis et al. [69].

Nous avons choisi de décrire deux modèles pour la modélisation du comportement de la PàC, le premier modèle est en grande partie basé sur les travaux d'Amphlett & al. [41], Mann [67] et Chahine [65], ce modèle est largement utilisé mais n'est pas général dans la description des phénomènes de surtensions au niveau d'une pile PEMFC, et n'est pas totalement exhaustive pour son application à d'autres types de pile.

Une analyse détaillée des modèles qui décrivent les surtensions au niveau des éléments d'une pile à combustible à hydrogène, nous a permis de trouver une expression très aboutit de la tension délivrée.

Le deuxième modèle, issu de Thampan [81], résulte de l'analyse des phénomènes catalytiques et de diffusion au niveau des éléments d'une PàC, repose aussi sur l'analyse électrochimique des réactions qui se produisent, c'est un modèle plus élaboré que celui d'Amphlett et plus général. Les transferts thermiques ne sont pas traités dans ce modèle.

5.1 Première approche de Modélisation

Le modèle permet d'estimer la tension de cellule E_{cell} en fonction de l'intensité demandée, I , les paramètres géométriques et les paramètres de fonctionnement.

L'intérêt majeur de cette représentation, est qu'elle fait ressortir les différents termes de chute de tension, dépendant de l'intensité de courant, ces chutes sont identifiables dans la courbe de performance, **Figure 5-1**.

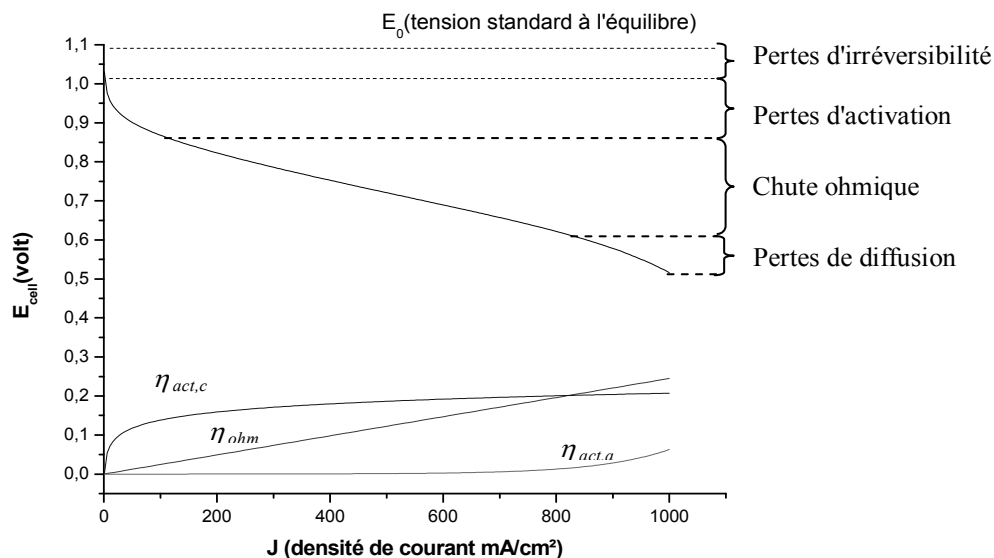


Figure 5-1 : Représentation de la courbe de performance théorique, tension en fonction de la densité de courant, et pertes de tension.

On distingue les pertes de tension suivantes :

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

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

Les pertes ohmiques. Cette chute de tension est la résistance au flux d'électrons à travers le matériau des électrodes et les diverses interconnexions,

ainsi que la résistance au flux d'ions à travers l'électrolyte. Cette chute de tension est essentiellement proportionnelle à la densité de courant, quasi linéaire.

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

5.1.1 Tension réversible aux bornes d'une cellule d'une PàC

L'équation générale de la tension aux bornes d'une cellule d'une pile à combustible s'écrit :

$$E_{Cell} = E_{rév} - |\eta_{act,a}| - |\eta_{act,c}| - |\eta_{ohmic}| - |\eta_{conc,a}| - |\eta_{conc,c}| \quad (5-1)$$

$$E_{rév} = 1.2291 - 8.4517 \times 10^{-4} (T - 298.15) + 4.3080 \times 10^{-5} \ln(x_{H_2} x_{O_2}^{0.5}) + 6.4620 \times 10^{-5} \cdot T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (5-2)$$

Ou par l'équation faisant intervenir les pressions partielles des espèces au niveau des interfaces :

$$E_{rév} = 1.2291 - 8.4517 \times 10^{-4} (T - 298.15) + 4.3080 \times 10^{-5} T (\ln p_{H_2}^* + 0.5 \ln p_{O_2}^*) \quad (5-3)$$

p_{H_2} pression partielle de l'hydrogène au niveau de l'interface du catalyseur, [atm]

p_{O_2} pression partielle de l'oxygène au niveau de l'interface du catalyseur, [atm]

5.1.2 Modélisation des surtensions

5.1.2.1 Surtension d'activation

Les pertes d'activation sont dues à la lenteur du démarrage de la réaction chimique au niveau de la surface de l'électrode. Il existe une surtension anodique et cathodique.

5.1.2.1.1 Surtension d'activation anodique

Comme proposée par Berger [44], puis développée par Mann [67] Fowler [55] et Maxoulis [69], la surtension d'activation anodique est décrite par l'équation suivante :

$$\eta_{act,a} = -\frac{\Delta G_{sorp.}}{2F} + \frac{RT}{2F} \left(4FS_{cell}k_a^0 C_{H_2}^* \right) - \frac{RT}{2F} \ln(I) \quad (5-4)$$

$\Delta G_{sorp.}$ enthalpie libre standard de chemisorption (Gas – Solid) [J/mol]
 S_{cell} surface active de la cellule, [m²]
 $C_{H_2}^*$ concentration en hydrogène à l'interface anode/membrane [mol/m³]
 I intensité du courant électrique, [A]

5.1.2.1.2 Surtension d'activation cathodique

A partir des mêmes travaux qui ont abouti à l'équation de la surtension anodique, l'équation pour la surtension cathodique s'écrit comme suite :

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{a_c v_e F} \left[\ln \left(v_e^{-FS_{cell}} k_c^0 \exp \left(\frac{-\Delta G_c^0}{RT} \right) (C_{O_2}^*)^{(1-a_c)} (C_{H^+}^*)^{(1-a_c)} (C_{H_2O}^*)^{a_c} \right) - \ln(I) \right] \quad (5-5)$$

Pour la réaction cathodique $v_{e^-} = 1$.

ΔG_c^0 enthalpie libre standard à la cathode [J/mol]
 $C_{H_2O}^*$ concentration en eau à l'interface cathode/membrane [mol/m³]
 $C_{O_2}^*$ concentration en oxygène à l'interface cathode/membrane [mol/m³]
 $C_{H^+}^*$ concentration en proton à l'interface cathode/membrane [mol/m³]
 a_c activité chimique de la cathode ou facteur de symétrie

5.1.2.1.3 Surtension d'activation totale

En combinant les équations pour la surtension cathodique et la surtension anodique on obtient une expression générale de la surtension d'activation :

$$\eta_{act} = \eta_{act,a} + \eta_{act,c} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(I) \quad (5-6)$$

Avec les paramètres suivants :

$$\xi_1 = \left(\frac{-\Delta G_c^0}{a_c v_e F} \right) + \left(\frac{-\Delta G_{sorp.}}{2F} \right) \quad (5-7)$$

$$\xi_2 = \frac{RT}{a_c v_e F} \ln \left(v_e FS_{cell} k_c^0 (C_{H^+}^*)^{(1-a_c)} (C_{H_2O}^*)^{a_c} \right) + \frac{R}{2F} \left[\ln(4FS_{cell} k_a^0 C_{H_2}^0) \right] \quad (5-8)$$

$$\xi_3 = \frac{(1-a_c)R}{a_c v_e F} \quad (5-9)$$

$$\xi_4 = - \left(\frac{R}{a_c v_e F} + \frac{R}{2F} \right) \quad (5-10)$$

Les paramètres ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 , ξ_4 sont des valeurs expérimentales publiées dans la littérature, nous avons recensés les plus importantes au Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Paramètres ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 , ξ_4

Ballard Power Systems Mark IV PEMFC (1980) [67]	Ballard Power Systems Mark V PEMFC(1990) [67]	Coefficient du modèle GSSEM (2000) [67]
$\xi_1 = -0.9514$	$\xi_1 = -0.944$	$\xi_1 = -0.948$
$\xi_2 = 0.00312$	$\xi_2 = 0.00354$	$\xi_2 = 0.00286 + 0.0002 \ln S_{cell}$
$\xi_3 = 7.4 \cdot 10^{-5}$	$\xi_3 = 7.8 \cdot 10^{-5}$	$+ (4.3 \times 10^{-5}) \ln c_{H_2}^*$
$\xi_4 = -0.000187$	$\xi_4 = -0.000196$	$\xi_3 = (7.6 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
		$\xi_4 = -(1.93 \pm 0.05) \times 10^{-4}$

*Le modèle GSSEM (*General Steady State Electrochemical Model*) est le modèle électrochimique stationnaire développé par Mann [67], c'est ce modèle qui est retenu pour la modélisation de la pile à combustible PEMFC.

S_{cell} surface active de la cellule, $S_{cell} = 0.56$ S avec S la section droite de la cellule de la pile à combustible [cm^2]

La concentration d'hydrogène effective au niveau du site catalytique de l'anode (membrane/anode) peut, en première approximation, être traduite comme la concentration d'hydrogène à l'interface gaz - eau par l'équation suivante [69] :

$$c_{H_2}^* = \frac{P_{H_2}^*}{1.09 \times 10^6 \exp(77/T)} \quad (5-11)$$

La concentration en oxygène dissous à l'interface gaz/liquide est reliée à la pression partielle selon la loi d'Henry [69] :

$$c_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{5.08 \times 10^6 \exp(-498/T)} \quad (5-12)$$

Les paramètres qui restent inconnus sont la pression aux interfaces et la composition en eau, en effet il est difficile d'avoir une valeur exacte de x_{H_2O} pour un fonctionnement dynamique de la pile à combustible, le problème de la détermination de $P_{H_2}^*$, $P_{O_2}^*$ et de la composition en eau sera abordé au chapitre dédié à l'étude de l'aspect dynamique du fonctionnement de la PàC.

5.1.2.2 Surtension ohmique

Les pertes ohmiques se situent dans tous les conducteurs et les contacts interfaciaux de la pile, aussi bien dans l'électrolyte que dans les électrodes. Ces phénomènes sont généralement bien modélisés par l'approche des circuits électriques par des résistances constantes et linéaires [54]. Les phénomènes de conduction qui interviennent dans une pile à combustible sont de type électronique, pour la plaque bipolaire et les électrodes, et protonique pour la membrane polymère solide.

La conduction protonique constitue l'essentielle des pertes ohmiques. Nous négligerons les pertes de type électronique.

L'équation générale de la surtension ohmique s'écrit suivant la loi classique d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = \eta_{ohm}^{électronique} + \eta_{ohm}^{protonique} \cong \eta_{ohm}^{protonique} \quad (5-13)$$

$$\eta_{ohm}^{protonique} = -I \cdot R^{proton} \quad (5-14)$$

Une expression générale pour la membrane est utilisée, incluant les différents paramètres de conduction protonique :

$$R^{proton} = \frac{L_{mem}}{\sigma^{proton} S_{cell}} \quad (5-15)$$

R^{proton} résistance protonique de la membrane [ohm]

σ^{proton} conductivité protonique de la membrane [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]

L_{mem} épaisseur de la membrane [m]

Le paramètre inconnu dans l'équation (5-15) est la conductivité de la membrane. Certains auteurs considèrent une dépendance au courant dans l'expression de la conductivité du Nafion, comme pour Mann [67], nous avons adopté la même équation :

$$\sigma^{proton} [\Omega \cdot cm] = \frac{0.55 \cdot (\lambda m - 0.634 - 3J) \exp \left[1267 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]}{\left(1 + 0.03J + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 J^{2.5} \right)} \quad (5-16)$$

T température de la pile [K]

λm taux d'hydratation de la membrane, dénote le rapport entre le nombre de molécules d'eau au nombre de molécules de groupement SO_3^- , une valeur de 7 correspond à une membrane assez sèche, 14 à une membrane bien hydratée, et 22 à une membrane noyée.

Il faut noter que dans l'expression utilisée par Mann [67], J représente la densité de courant (A/cm^2), alors que dans l'ouvrage de Fontes [54] J est

réellement le courant, cela n'altère en aucun cas la validité de l'équation, puisque la définition de la densité de courant revient au rapport de courant par unité de surface.

Cette équation semi empirique n'a pas de sens physique, puisque les termes utilisés sont pas concordants au sens algébrique, il y'a addition de termes d'unités différentes comme le taux d'hydratation et la densité de courant ou le courant, toutefois on l'utilise souvent pour comprendre l'évolution de la conduction protonique de la membrane, reste à prendre des précautions si on veut réellement une approche phénoménologique de la conduction.

Nous avons utilisé l'équation précédente pour évaluer l'influence de la température, du taux d'hydratation et du courant électrique sur la résistance ohmique pour une membrane Nafion 117 (épaisseur de 178 μm et d'une surface de 50 cm^2). Le taux d'hydratation varie entre 7 et 22, la température varie entre 50°C à 90°C.

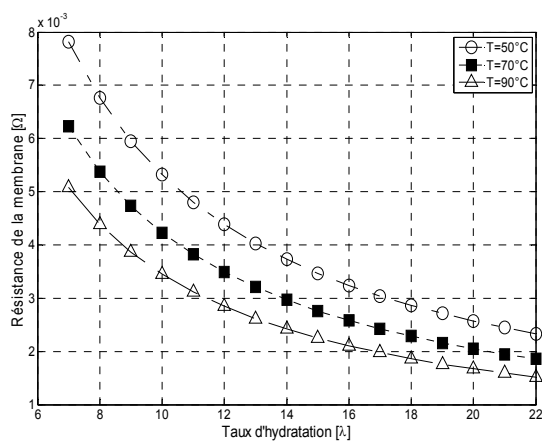


Figure 5-2 : Résistance de la membrane en fonction du taux d'hydratation Nafion 117 et 50 cm^2 de surface

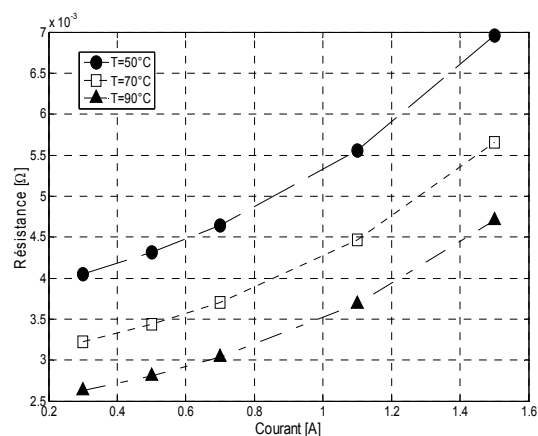


Figure 5-3 : Résistance de la membrane en fonction du courant Nafion 117 et 50 cm^2 de surface

On retrouve deux corrélations importantes, la corrélation de Springer & al. [77][80] pour une température de 30°C, la corrélation de Kulikovsky [83] pour une température de 80°C. Les deux corrélations sont regroupées au Tableau 5-2 et représentées à la Figure 5-4

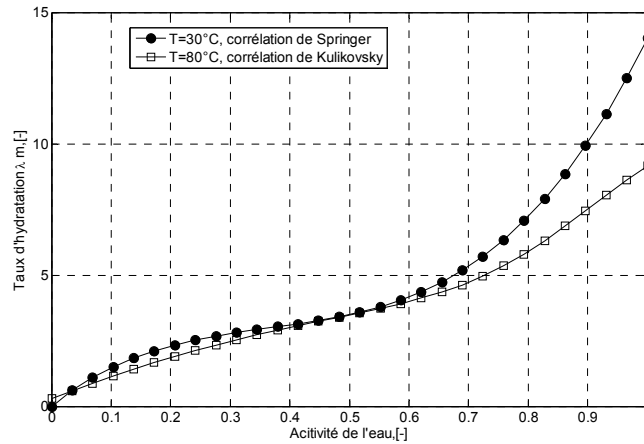


Figure 5-4 : Taux d'hydratation suivant les corrélations de Springer et de Kulikovskiy

Ces courbes traduisent l'équilibre entre la vapeur d'eau qui baigne la membrane et l'eau liquide qu'elle contient.

Tableau 5-2 : Corrélations sur le taux d'hydratation

Kulikovskiy [83], 80°C	
$\lambda m = 0.3 + 6a \left[1 - \tanh(a - 0.5) \right] + 3.9\sqrt{a} \left[1 + \tanh\left(\frac{a - 0.89}{0.23}\right) \right]$	(5-17)
$1 < a < 3$	
Springer & al. [77], 30°C	
$\lambda m = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 & 0 < a \leq 1 \\ 14 + 1.4(a - 1) & 1 < a < 3 \end{cases}$	(5-18)

a activité au sens thermochimique de l'eau définie par la relation suivante :

$$a = \frac{x_{H_2O} p}{p_{eau}^{sat}} = \frac{c_{H_2O} RT}{p_{eau}^{sat}} \quad (5-19)$$

c_{H_2O} concentration de l'eau, [mol.m⁻³]

x_{H_2O} composition molaire de l'eau

p_{eau}^{sat} pression de saturation de la vapeur en équilibre [atm]

La teneur en eau de la membrane est fonction de l'humidité du gaz [19]. L'humidité est exprimée par l'activité a de l'eau qui est définie comme le rapport entre la pression partielle de l'eau et la pression de saturation, on peut de cette manière, introduire la notion de l'activité de l'eau dans la membrane, déviation de la valeur de la concentration par rapport à l'idéalité. Dans le cas où l'activité de l'eau est inaccessible la valeur prise par défaut est de 1 ($a = 1$, contact membrane/liquide à l'interface) [34].

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

$$c_{H_2O,m} = \frac{\rho_m^{sèche} \lambda_m}{M_m} \quad (5-20)$$

$c_{H_2O,m}$ concentration de l'eau dans le membrane, [$mol \cdot m^{-3}$]
 $\rho_m^{sèche}$ masse volumique de la membrane sèche [$g_{m,sèche} m_{sèche}^{-1}$]
 M_m masse équivalente de la membrane [$g_{m,sèche} mol_{SO_3^-}^{-1}$]

En suppose que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait, ainsi la pression de saturation est connue est s'exprime en fonction de la température [83] :

$$\log_{10} p_{H_2O}^{sat} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5} (T - 273.15)^2 + 1.445 \times 10^{-7} (T - 273.15)^3 \quad (5-21)$$

Les deux expressions précédentes sont utilisées mutuellement, soit pour obtenir la composition de l'eau à partir de la pression et de l'activité, soit à partir de la fraction molaire en eau et la pression, pour obtenir la valeur de l'activité de l'eau. Dans le cas idéal il est possible de supposer que l'activité de l'eau est égale à un, $a = 1$, c'est le cas pour cette étude afin de réduire le temps de calcul et rendre le modèle de la pile à combustible flexible.

5.1.2.3 Surtension de concentration

La surtension de concentration résulte de la consommation des réactifs à la surface des électrodes, il apparaît alors un gradient de concentration entre la surface et le volume intérieur des électrodes.

Le transfert de masse influe sur la concentration des espèces, hydrogène et oxygène, et ainsi contribue à la réduction des pressions partielles [50].

La surtension de concentration globale s'écrit selon une équation simple [49] :

$$\eta_{conc} = \eta_{conc,c} + \eta_{conc,a} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \left(\frac{J_{lim}}{J_{lim} - J} \right) \quad (5-22)$$

Dans l'équation précédente apparaît le terme J_{lim} qui représente la densité de courant limite (A/cm^2) correspondant aux taux équivalent, maximal, de flux de matière lorsque la concentration des réactifs à la surface de l'électrode est nulle. La valeur par défaut retenue pour la densité de courant limite est de 1200 mA/cm^2 [49].

5.2 Deuxième approche

Une analyse détaillée des modèles qui décrivent les surtensions au niveau des éléments d'une pile à combustible à hydrogène, nous a permis de trouver une expressions très aboutit de la tension délivrée par une PàC.

L'équation générale de la tension aux bornes d'une cellule d'une PàC s'écrit [81][62] :

$$E_{Cell} = E_{rév} - \eta_{anode} - \eta_{cathode} - \eta_{ohmic} - \eta_{interfaces} \quad (5-23)$$

$\eta_{interfaces}$ surtension due aux phénomènes de résistance aux interfaces et de variation de concentration au niveau des électrodes.

Pour la modélisation de ce paramètre, nous avons opté pour l'équation proposée par Kim & al. [64] :

$$\eta_{interfaces} = m \exp(n \cdot J) \quad (5-24)$$

avec $n = 8$

pour $T \geq 312.15$

$$m = 1.1 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-6} (T - 273.15) \quad (5-25)$$

pour $T < 312.15$

$$m=3.3 \cdot 10^{-3} - 8.2 \cdot 10^{-5} (T - 273.15) \quad (5-26)$$

$$\eta_{anode} = \eta_{cinétique,a} + \eta_{diffusion,a} \quad (5-27)$$

η_{anode} surtension au niveau de l'anode [volt]
 $\eta_{cinétique,a}$ surtension due à la cinétique catalytique au niveau de l'anode [volt]
 $\eta_{diffusion,a}$ surtension due au phénomène de diffusion au niveau l'anode [volt]

$$\eta_{cathode} = \eta_{kinétique,c} + \eta_{diffusion,c} \quad (5-28)$$

$\eta_{cathode}$ surtension au niveau de la cathode [volt]
 $\eta_{cinétique,c}$ surtension due à la cinétique catalytique au niveau de la cathode [volt]
 $\eta_{diffusion,c}$ surtension due au phénomène de diffusion au niveau de la cathode [volt]

Pour l'anode selon [81] :

$$\eta_{anode} = \frac{RT}{\alpha_{anode} F} \sinh^{-1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{J_{anode} / J_{anode,0}}{1 - J_{anode} / J_{anode,L}} \right) \right] \quad (5-29)$$

α_{anode} coefficient de transfert ou facteur de symétrie pour l'anode dans le sens de l'oxydation = 0.5
 J_{anode} densité de courant anodique [A/m²]
 $J_{anode,0}$ densité de courant d'échange anodique [A/m²]
 $J_{anode,L}$ densité de courant limite au niveau de l'anode [A/m²]

$$\eta_{cathode} = \frac{RT}{\alpha_{cathode} F} \sinh^{-1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{J_{cathode} / J_{cathode,0}}{1 - J_{cathode} / J_{cathode,L}} \right) \right] \quad (5-30)$$

$\alpha_{cathode}$ coefficient de transfert ou facteur de symétrie pour la cathode dans le sens de la réduction = 1
 $J_{cathode}$ densité de courant cathodique [A/m²]
 $J_{cathode,0}$ densité de courant d'échange cathodique [A/m²]
 $J_{cathode,L}$ densité de courant limite au niveau de la cathode [A/m²]

La convention de signe résulte d'une concertation des électrochimistes admettant que pour l'anode le courant parcourant l'électrode est positif et le potentiel d'électrode est également positif, tandis que le courant parcourant la cathode est négatif ainsi que le potentiel d'électrode [34].

5.2.1 Expressions des densités de courant

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

$$J = \gamma_M J^* \quad (5-31)$$

$$J_0 = \gamma_M J_0^* \quad (5-32)$$

J_0 densité de courant d'échange par rapport à la section MEA, [A/m²]
 J_0^* densité de courant d'échange, par rapport à la surface effective de l'électrode [A/m²]

Le paramètre γ_M , coefficient de rugosité, permet de rendre compte de la différence géométrique qui peut exister pour les électrodes, couramment exprimé comme suite [34] :

$$\gamma_M = \frac{\text{surface active de l'électrode}}{\text{section droite de la cellule}} \quad (5-33)$$

Les densités de courant d'échange anodique et cathodique sont exprimées suivant les relations suivantes [81] :

Densité de courant d'échange anodique :

$$J_{anode,0} = \gamma_{MA} J_{anode,0}^* \quad (5-34)$$

$J_{anode,0}$ densité de courant d'échange anodique, par rapport à la surface géométrique de la PàC [A/m²]
 $J_{anode,0}^*$ densité de courant d'échange anodique, par rapport à la surface active du catalyseur [A/m²]
 γ_{MA} facteur de rugosité de l'anode

Densité de courant d'échange cathodique :

$$J_{cathode,0} = \gamma_{MC} J_{cathode,0}^* \quad (5-35)$$

$J_{cathode,0}$ densité de courant d'échange cathodique, par rapport à la surface géométrique de la PàC [A/m²]
 $J_{cathode,0}^*$ densité de courant d'échange cathodique, par rapport à la surface active du catalyseur [A/m²]
 γ_{MC} facteur de rugosité de la cathode

En absence de donnée sur le facteur de rugosité on admet que $\gamma_{MA} = \gamma_{MC} = \gamma_M = 100$, comme suggérée par Ramousse [34][73]

Les densités de courant limite sont définies de la manière suivante [81][57][46] :

Au niveau de l'anode:

$$J_{anode,0} = \gamma_{MA} (1 - \theta_{CO.S})^2 \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^{ref}} \right) \exp \left[- \frac{E_{Anode,eff}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] J_{anode,0,ref}^* \quad (5-36)$$

Au niveau de la cathode :

$$J_{cathode,0} = \gamma_{MC} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right) \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{ref}} \right) \exp \left[- \frac{E_{Cathode,eff}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] J_{cathode,0,ref}^* \quad (5-37)$$

$J_{anode,0}^{ref}$	densité de courant d'échange anodique aux conditions de référence [A/m ²]
$J_{cathode,0}^{ref}$	densité de courant d'échange cathodique aux conditions de référence [A/m ²]
$J_{anode,0,ref}^*$	densité de courant d'échange anodique aux conditions de référence, par rapport à la surface active du catalyseur [A/m ²]
$J_{cathode,0,ref}^*$	densité de courant d'échange cathodique aux conditions de référence, par rapport à la surface active du catalyseur [A/m ²]
$c_{H_2}, c_{H_2}^{ref}$	concentration en hydrogène globale et aux conditions de référence [mol/m ³]
$c_{H^+}, c_{H^+}^{ref}$	concentration en proton globale et aux conditions de référence [mol/m ³]
$c_{O_2}, c_{O_2}^{ref}$	concentration en oxygène globale et aux conditions de référence [mol/m ³]
$E_{anode,eff}$	énergie d'activation effective au niveau de l'anode, [J/mol K]
$E_{cathode,eff}$	énergie d'activation effective au niveau de la cathode, [J/mol K]
T_{ref}	température de référence = 298 K
$\theta_{CO.S}$	fraction surfacique en sites occupés par le composé CO.S, ce paramètre nous permet de prendre compte de l'empoisonnement du catalyseur par les composées parasites. Dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène pur ce paramètre est estimé à la valeur de 0.

On admet que les concentrations des protons au niveau de l'anode et de la cathode restent constantes [57], et que le rapport de la concentration en

hydrogène par rapport à la concentration à l'état de référence sont identiques, aussi pour les concentrations en oxygène. On abouti aux relations suivantes :

$$\left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^{réf}}\right) = \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{réf}}\right) = \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{réf}}\right) \cong 1 \quad (5-38)$$

Pour l'anode :

$$J_{anode,0} = \gamma_{MA} \exp\left[-\frac{E_{Anode,eff}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] J_{anode,0,réf}^* \quad (5-39)$$

Au niveau de la cathode :

$$J_{cathode,0} = \gamma_{MC} \exp\left[-\frac{E_{Cathode,eff}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] J_{cathode,0,réf}^* \quad (5-40)$$

L'ensemble des données utilisées pour la modélisation des densités de courant d'échange est répertorié dans le Tableau 5-3.

Tableau 5-3 : Paramètres utilisés pour modéliser les densités de courant d'échange

Paramètre	Valeur	Référence
$E_{anode,eff}$ [J/mol]	18 000	[81]
$E_{cathode,eff}$ [J/mol]	76 000	[81]
$J_{anode,0,réf}^*$ [A/cm ²]	10 ⁻³	[81]
$J_{cathode,0,réf}^*$ [A/cm ²]	10 ⁻¹¹	[81]
$\gamma_{MA} = \gamma_{MC} = \gamma_M$	100	[34]

5.2.2 Expressions des densités de courant limites

Les expressions pour les densités de courant limites sont issues de Thampan [81], Fontès [54] et Maher [66].

Au niveau de l'anode

$$J_{anode,L} = 2 \frac{F \cdot D_{H_2-anode} c_{H_2}}{\delta_{GDL,a}} \quad (5-41)$$

Au niveau de la cathode [81][66][54]:

$$J_{cathode,L} = 2 \frac{F \cdot D_{O_2-cathode} c_{O_2}}{\delta_{GDL,c}} \quad (5-42)$$

- $D_{H_2-anode}$ coefficient de diffusion de l'hydrogène [m²/s]
 $D_{O_2-cathode}$ coefficient de diffusion de l'oxygène [m²/s]
 $\delta_{GDL,a}$ longueur de diffusion de la couche de diffusion anodique (GDL), [m]
 $\delta_{GDL,c}$ longueur de diffusion de la couche de diffusion cathodique (GDL), [m]
 *GDL *gas diffusion layer, couche de diffusion des gaz*

Les coefficients sont les coefficients effectifs, c'est-à-dire coefficient modifié pour tenir compte de la diffusion dans le milieu poreux de la couche de diffusion.

Les coefficients de diffusion pour l'espèce k sont exprimés suivant les équations proposées par Bruggman [63] :

$$D_k = D_{0,k} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (5-43)$$

$$D_k^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_k \quad (5-44)$$

- D_k^{eff} coefficient de diffusion effectif de l'espèce k à l'état standard, [m²/s]
 $D_{0,k}$ coefficient de diffusion de l'espèce k à l'état standard, [m²/s]
 ε porosité de la couche de diffusion

Les valeurs des paramètres utilisés pour la simulation sont regroupées au Tableau 5-4 [63].

Tableau 5-4 : Paramètres utilisés pour modéliser les densités de courant limite

Paramètre	Valeur	Référence
D_{0,H_2} (anode) [m ² /s]	$1.1028 \cdot 10^{-4}$	[63]
D_{0,O_2} (cathode) [m ² /s]	$3.2348 \cdot 10^{-5}$	[63]
ε (Porosité)	0.17	[63]

5.2.3 Confrontation avec les données expérimentales

Les deux approches de modélisation sont des modèles éprouvés et utilisés dans la littérature spécialisée, il ne s'agit pas de valider le modèle mais de s'assurer que la mise en forme du code de calcul n'engendre pas un résultat aberrant et reste fidèle au modèle algébrique. Les données utilisées sont résumées au Tableau 5-5

Tableau 5-5 : Paramètres utilisés pour la validation du modèle d'Amphlett modifié [41]

Paramètre	Valeur	Référence
T	80°C	[81]
p_{H_2}/p_{O_2}	3 / 3	[81]
S_{cell} section droite de la PàC	5 cm ²	[81]
L_m épaisseur de la membrane	125 μm	[81]
ε (porosité de la GDL)	0.5	[81]
δ_{GDL} épaisseur de la GDL	250 μm	[81]

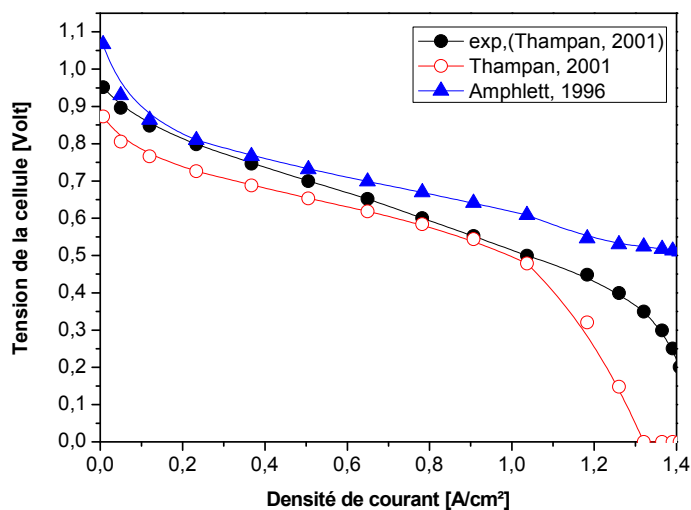


Figure 5-5 : Tension théorique et tension expérimentale

Pour les deux approches de modélisation, la Figure 5-5 est la représentation du résultat obtenu de la simulation de la tension en fonction de la densité de courant d'une PàC. PEMFC.

Tableau 5-6 : Evaluation du modèle de Thampan et d'Amphlett

Paramètre	Modèle de Thampan	Modèle d'Amphlett
Coefficient de regression R^2	0,96735	0,9555
Écart type σ	0,06229	0,0725

Qualitativement, Tableau 5-6, les deux modèles corroborent les données expérimentales, le modèle d'Amphlett présente un net avantage dans le domaine des densités de courant faible, contrairement pour le modèle de Thampan efficace dans le domaine des densités de courant élevées.

5.3 Visualisation de l'influence de quelques paramètres sur la courbe de polarisation d'une PàC

Le modèle validé est utilisé pour visualiser la courbe de polarisation en fonction des paramètres choisis, température, pression. L'influence de la composition en eau sera introduite dans le modèle dynamique ainsi que le nombre de cellule mise en stack.

Les caractéristiques choisit pour la pile sont résumées au Tableau 5-7, la membrane est de type Nafion 117. On varie la pression d'hydrogène et d'oxygène de manière uniforme et égale $p_{H_2} = p_{O_2}$. Pour le domaine de température on choisit l'intervalle de 30 °C à 80 °C.

Tableau 5-7 : Caractéristique de la PàC utilisée pour la simulation

Paramètre	Valeur	Référence
porosité des électrodes et <i>GDL</i>	0.5	[66]
épaisseur de la <i>GDL</i> , $\delta_{GDL,a}$, $\delta_{GDL,c}$	$0.26 \cdot 10^{-3}$ m	[66]
épaisseur de la membrane Nafion 117	$0.23 \cdot 10^{-3}$ m	[66]
surface de la cellule	50 cm ²	[66]

Tableau 5-8 : Domaine de variation de la température et de la pression, simulation de la tension, la densité de puissance et l'efficacité d'une cellule d'une PàC.

Paramètre	Valeur
pH_2 et pO_2 (atm)	1 atm, 2 atm, 5 atm
T (°C)	30°C, 50°C, 80°C

5.3.1 Simulation de la tension, la densité de puissance et l'efficacité d'une cellule d'une PàC.

Les courbes de polarisation, densité de puissance et efficacité globale d'une cellule d'une PàC sont représentées Figure 5-6, 5-7.

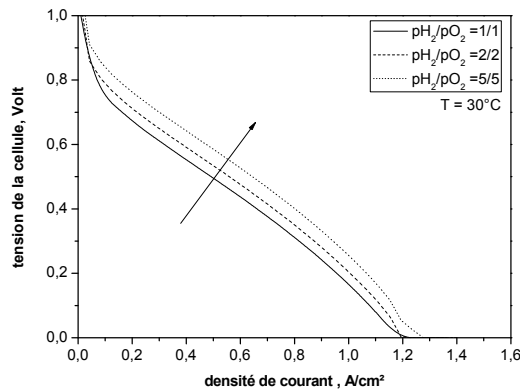


Figure 5-6 : Tension d'une cellule PàC en fonction de la pression

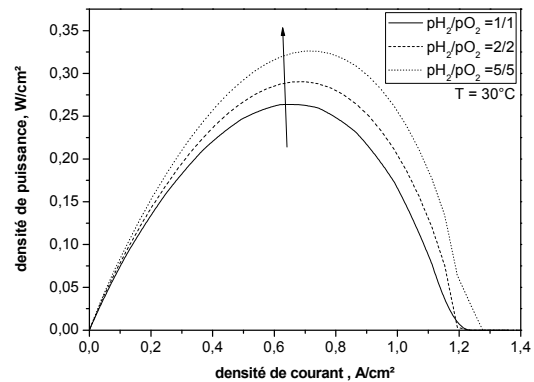


Figure 5-7 : Densité de puissance d'une cellule PàC en fonction de la pression

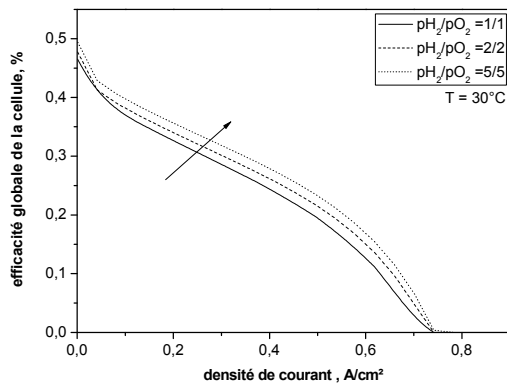


Figure 5-8 : Efficacité globale d'une cellule PàC en fonction de la pression

On observe que l'efficacité de la cellule augmente avec l'augmentation de la pression et de la température. Avec l'augmentation de la température les pertes d'activation sont réduites et le transfert de matière est amélioré, ce qui engendre une réduction de la résistance de la cellule et augmentation des performances [66]. On observe aussi le déplacement de la courbe de polarisation vers les densités de courant élevées en augmentant la température, ceci est dû à l'augmentation de la conductivité de la membrane avec l'augmentation de la température. Aussi, Figure 5-10 montre que la densité de puissance maximale se déplace vers les densités de courant élevées avec l'augmentation de la température sous l'effet de la réduction des pertes ohmiques [66].

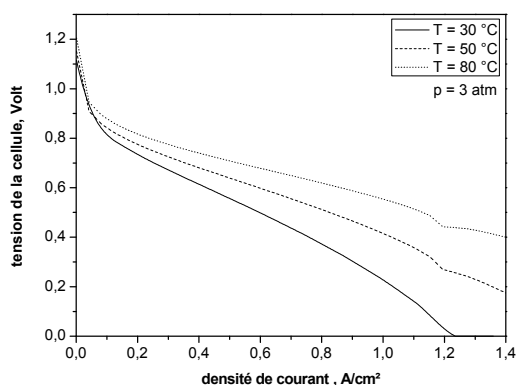


Figure 5-9 : Tension d'une cellule PàC en fonction de la température

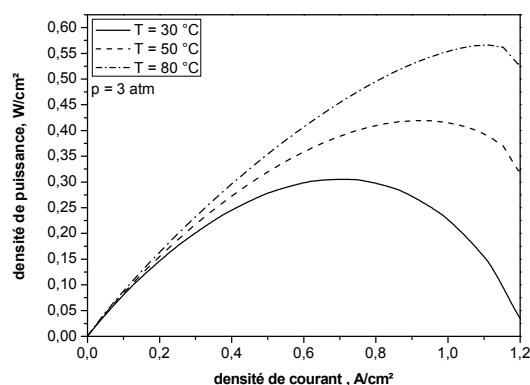


Figure 5-10 : Densité de puissance d'une cellule PàC en fonction de la température

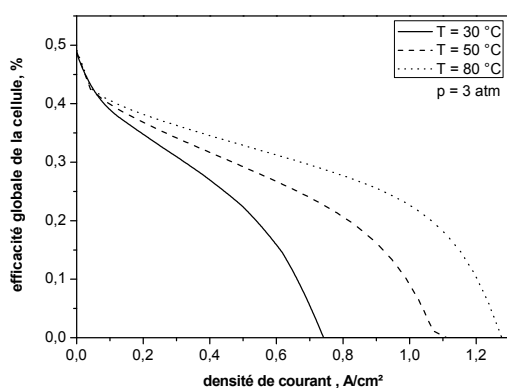


Figure 5-11 : Efficacité globale d'une cellule PàC en fonction de la température

Les Figures 5-8 et 5-11 montrent que les performances de la PàC s'améliorent avec l'augmentation de la pression, ceci peut être expliqué par l'équation de Nernst. L'ensemble des courbes de polarisation changent positivement avec l'augmentation de la pression. Une autre raison de l'amélioration des performances est l'augmentation de la pression partielle du gaz réactif avec l'augmentation de la pression de fonctionnement. La densité de puissance maximale évolue positivement avec l'augmentation de la pression en raison du taux de la réaction chimique qui est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène et de l'oxygène. Ainsi, l'effet d'une augmentation de la pression est plus important lors de l'utilisation de l'air. En effet, des pressions supérieures permettent et forcent l'hydrogène et l'oxygène à être en contact étroit avec l'électrolyte. Cette sensibilité à la pression est plus prononcée autour de la région des densités de courant élevée. Il est intéressant de remarquer, en comparant la Figure 5-8, 5-9, que la puissance maximale correspond à un assez fort courant. Au point maximum, la résistance interne de la cellule est égale à la résistance électrique du circuit externe. Toutefois, l'efficacité est en baisse dans la région des courants forts, il est impératif de trouver un compromis entre puissance élevée et une grande efficacité.

5.4 Modèle Dynamique de la pile à combustible

La modélisation dynamique de la pile à combustible est importante pour le dimensionnement d'un système énergétique flexible et adaptatif aux changements qui peuvent se produire au niveau de la charge, variation de la consommation électrique à la sortie de la pile, ou variation des conditions opératoires, température, pression, concentration d'hydrogène ou d'oxygène. Dans ce cas précis une équation ou des équations supplémentaire doivent être misent en œuvre pour traduire l'aspect dynamique de la pile à combustible.

L'aspect dynamique requiert un choix des paramètres qui servent à l'approche concertée de modélisation. L'approche classique utilisée par Larminie [27] reste un outil de choix pour étudier le phénomène transitoire. La PàC est schématisée par un circuit électrique équivalent, Figure 5-12, la description du

comportement dynamique de ce circuit nous renseigne sur le fonctionnement de la pile.

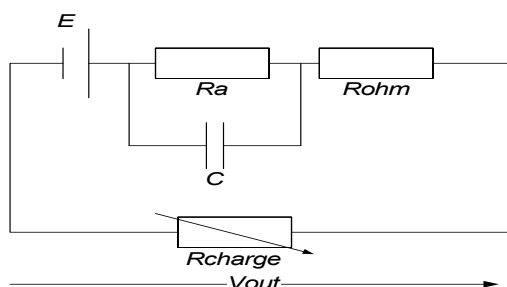


Figure 5-12 : Circuit électrique équivalent pour la modélisation dynamique d'une PàC

Les paramètres du circuit équivalent sont la résistance ohmique R_{ohm} et les autres résistances de nature non ohmique, résistance due aux phénomènes d'activation et de concentration. La capacité C permet de simuler le phénomène de double couche électrique qui se manifeste aux niveaux de l'interface des électrodes, liée à la présence d'espèces chargées de part et d'autre du lieu de la réaction.

Les équations générales, loi des noeuds et loi des mailles (lois de Kirchhoff), pour le circuit électrique équivalent sont comme suite :

$$V_{out} = E_{cell} - U_{act,conc} + \eta_{ohm} \quad (5-45)$$

V_{out} tension de sortie de la pile = $N_{cell} * (E_{cell} - U_{act,conc} + \eta_{ohm})$, [V]

$U_{act,conc}$ tension liée aux surtensions d'activation et de concentration, [V]

η_{ohm} surtension ohmique, [V], N_{cell} nombre de cellule dans la PàC

On introduit la résistance liée aux surtensions d'activation et de concentration, $R_{act,conc}$

$$R_{act,conc} = -\frac{\eta_{act,conc}}{I} \quad (5-46)$$

L'équation différentielle qui décrit le comportement de la pile s'écrit alors :

$$\frac{dU_{act,conc}}{dt} = \frac{I}{C} - \frac{U_{act,conc}}{R_{act,conc} \cdot C} \quad (5-47)$$

Cette équation est résolue par la méthode de Runge-Kutta avec pas d'intégration adaptatif. La tension de sortie de la pile à combustible est reliée par la résistance de la charge et du courant de sortie par la relation suivante :

$$I = \frac{V_{out}}{R_{charge}} \quad (5-48)$$

$$V_{out} = E_{cell} + 2 * U_{act,conc} - R_{ohm} \left[\frac{V_{out}}{R_{charge}} + C \frac{dV_{out}}{dt} \right] \quad (5-49)$$

R_{charge} résistance de la charge, [Ω]

La résolution de l'équation (5-47) s'effectue avec comme condition initiale $V_{out}(t = 0) = 0$ nous obtenons alors l'expression suivante :

$$V_{out} = \frac{1}{R_{charge} + R_{ohm}} R_{charge} (E + 2 * U_{act,conc}) \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{charge} + R_{ohm}}{R_{charge} R_{ohm} \cdot C} t\right) \right] \quad (5-50)$$

D'après la simplification préconisée par Haddad [58] à savoir que :

$R_{charge} + R_{ohm} \cong R_{charge}$ l'équation (5-50) devient :

$$V_{out} = (E_{cell} + 2 * U_{act,conc}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_{ohm} \cdot C}\right) \right] \quad (5-51)$$

Nous avons amélioré la description dynamique de la pile à combustible en intégrant la dynamique liée à la circulation des gaz, hydrogène et oxygène.

D'après Padullés [71] la dynamique de la circulation de l'hydrogène au niveau anodique et l'oxygène au niveau cathodique est décrit par les équations reliant le flux molaire et la pression exercée :

$$\dot{F}_{H_2} = K_{H_2} p_{H_2} \quad (5-52)$$

$$\dot{F}_{O_2} = K_{O_2} p_{O_2} \quad (5-53)$$

$$\dot{F}_{H_2O} = K_{H_2O} p_{H_2O} \quad (5-54)$$

\dot{F}_k débit molaire entrant de l'espèce k [mol/s], P_k pression partielle de l'espèce k [atm]

K_k constante d'écoulement liée à l'espèce k , [mol/(atm s)]

Pour les gaz, on suppose que la loi des gaz parfaits est applicable, cela nous permettra d'établir les bilans molaires pour chaque espèce.

Il est admis que le volume du compartiment anodique peut être écrit de la manière suivante :

$$p_{H_2} \cdot V_{anode} = n_{H_2} RT \quad (5-55)$$

n_{H_2} nombre de moles d'hydrogène, [mol]

De la différentiation temporelle de l'équation précédente, on aboutit à la formule suivante :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{anode}} \dot{F}_{H_2} \quad (5-56)$$

Cette équation est le point de départ pour le bilan molaire global pour chaque espèce impliquée. Il est possible de relier les différents termes de flux molaire par un bilan molaire comme le montre Padullés [71] :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{anode}} (\dot{F}_{H_2}^{in} - \dot{F}_{H_2}^{out} - \dot{F}_{H_2}^r) \quad (5-57)$$

V_{anode} volume du compartiment anodique, [m³], $\dot{F}_{H_2}^r$ débit molaire d'hydrogène qui réagit, [mol/s], $\dot{F}_{H_2}^{out}$ débit molaire d'hydrogène sortant, [mol/s]

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

$$\dot{F}_{H_2}^r = N_{cell} \frac{I}{2F} \quad (5-58)$$

On pose : $K_r = N_{cell} / (4F)$ nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{anode}} (\dot{F}_{H_2}^{in} - \dot{F}_{H_2}^{out} - 2K_r I) \quad (5-59)$$

Pour le flux de sortie en admet que les formules (5-52)(5-53) (5-54) sont applicable, pour la résolution de l'équation (5-59), on utilise la transformée de Laplace, nous obtenons les relations suivantes :

$$p_{H_2}(s) = \frac{(\dot{F}_{H_2}^{in} - 2K_r I)}{K_{H_2}(1 + \tau_{H_2} \cdot s)} \quad (5-60)$$

$$\tau_{H_2} [\text{sec}] = \frac{V_{anode}}{RT \cdot K_{H_2}} \quad (5-61)$$

s variable de la transformée de Laplace

L'étape suivante, consiste à appliquer la même démarche utilisée pour l'hydrogène, à l'oxygène et l'eau.

Pour O_2 :

$$p_{O_2}(s) = \frac{(\dot{F}_{O_2}^{in} - K_r I)}{K_{O_2}(1 + \tau_{O_2} \cdot s)} \quad (5-62)$$

Pour H_2O :

$$p_{H_2O}(s) = \frac{(\dot{F}_{H_2O}^{in} + 2K_r I)}{K_{H_2O}(1 + \tau_{H_2O} \cdot s)} \quad (5-63)$$

La complexité des phénomènes qui se déroule dans la PàC, rend la tâche de simulation difficile, et les risques de divergence des modèles présents. Il faut choisir les paramètres d'entrée soigneusement afin d'aboutir à des résultats concordants et exploitables. Suivant cette idée nous avons pris part de considérer la composition en eau, x_{H_2O} l'élément clé de la simulation dynamique de la PàC.

5.5 Composition des gaz à l'entrée et à la sortie de la PàC

La composition à l'entrée est imposée par la source de gaz, et la consommation par la réaction chimique et le transport de l'eau [19].

Pour estimer la composition des gaz, on introduit la notion de stoechiométrie, définit comme le rapport entre la quantité du composant actuel qui

alimente la pile, la quantité peut être en excès ou insuffisante, et la quantité requise :

$$\lambda_s = \frac{\text{débit actuel}}{\text{débit requis}} \quad (5-64)$$

La figure suivante illustre le flux de composant à l'entrée et à la sortie de la PàC.

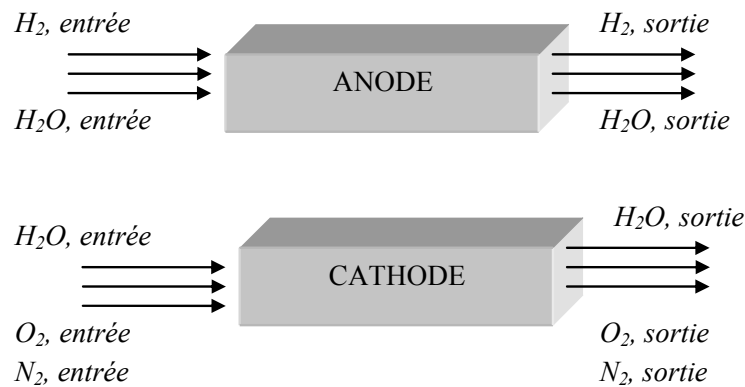


Figure 5-13 : Flux molaire au niveau des canaux à l'entrée et la sortie de la PàC.

Pour simplifier les notations les termes « in » et « out » font référence à l'entrée et à la sortie de la pile, et les termes « c » et « a » font référence à l'anode et à la cathode respectivement.

La composition de l'eau à l'entrée de la PàC :

$$x_{H_2O, in} = \frac{p_{eau}}{p_{in}} \quad (5-65)$$

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

$$x_{H_2O, in}^{sat} = \frac{p_{eau}^{sat}}{p_{in}} \quad (5-66)$$

On peut utiliser l'air à l'entrée de la PàC comme source d'oxygène ou utiliser l'oxygène pur, pour des conditions de sécurité il est conseillé d'utiliser l'air pour

ne pas saturer l'atmosphère par de l'oxygène au risque d'aboutir à un système explosif.

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

$$x_{H_2O,in} + x_{O_2,in} + x_{N_2,in} = 1 \quad (5-67)$$

$$x_{O_2,in} = \frac{1 - x_{H_2O,in}}{1 + 79 / 21} \quad (5-68)$$

Dans la **Figure 5-14** on schématise l'évolution de la composition de l'eau et d'oxygène qui alimente la PàC, en fonction de la pression et la température d'entrée.

Remarque : on aboutit à la même représentation classique que Berning [47]

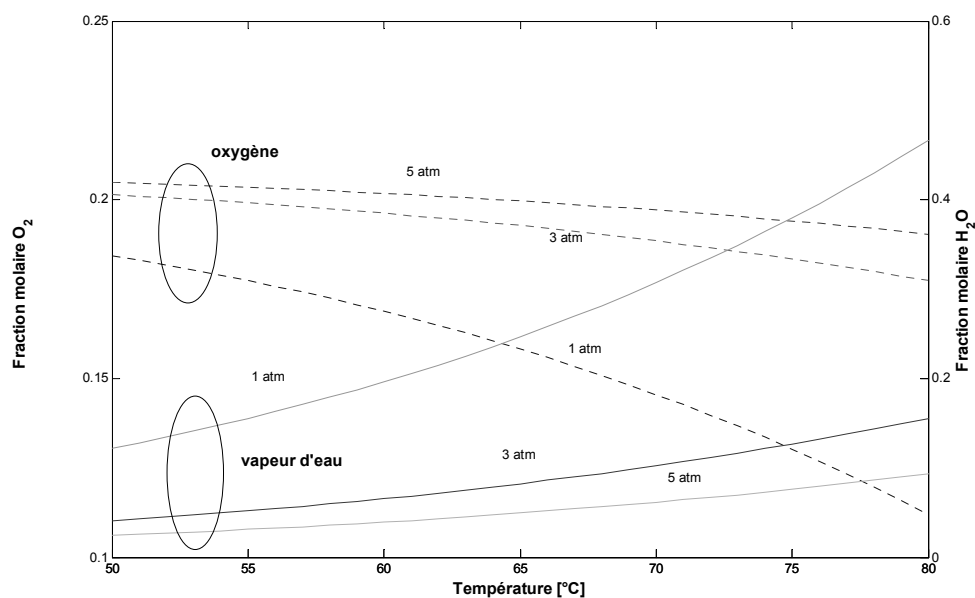


Figure 5-14 : Flux molaire entrant en eau, au niveau du compartiment cathodique en fonction de la température et de la pression.

5.5.1 Composition des gaz au niveau de l'anode et la cathode

Au niveau de l'anode

$$x_{H_2O,in}^a = \left(\frac{p_{eau}^{sat}}{p_{in}} \right)_{anode} \quad (5-69)$$

$$x_{H_2,in}^a = 1 - x_{H_2O,in}^a \quad (5-70)$$

Au niveau de la cathode

$$x_{H_2O,in}^c = \left(\frac{p_{eau}^{sat}}{p_{in}} \right)_{cathode} \quad (5-71)$$

$$x_{O_2,in}^c = \frac{1 - x_{H_2O,in}^c}{1 + 79/21} \quad (5-72)$$

$$x_{N_2,in}^c = 1 - x_{O_2,in}^c - x_{H_2O,in}^c \quad (5-73)$$

Pour les calculs, dans le cas d'utilisation de l'air, il faut tenir compte de la présence d'une certaine quantité de vapeur d'eau [28], deux paramètres sont introduits pour accéder à l'influence du taux d'humidité, il s'agit de l'humidité relative et l'humidité absolue, définis par les relations suivantes :

L'humidité absolue :

$$huma = \frac{m_{eau}}{m_{air}} \quad (5-74)$$

L'humidité relative :

$$humr = \frac{p_{eau}}{p_{eau}^{sat}} \quad (5-75)$$

p_{eau} [atm] est la pression de vapeur de l'eau, m_{eau} masse d'eau contenue dans l'air, m_{air} masse d'air sec. On introduisant les masses moléculaires de l'air $M_{air} = 29$ g/mole et de l'eau $M_{eau} = 18$ g/mol, nous obtenons la relation suivante :

$$huma = \frac{m_{eau}}{m_{air}} = \frac{M_{eau}}{M_{air}} \cdot \frac{p_{eau}}{p_{air}} \quad (5-76)$$

La pression de l'air sec est $p = p_{air} + p_{eau} \Rightarrow p_{air} = p - p_{eau}$, p [atm] la pression totale du mélange air et eau. Nous aboutissons à l'équation suivante [28] :

$$m_{eau} = 0.622 \frac{p_{eau}}{p - p_{eau}} m_{air} \quad (5-77)$$

La combinaison des deux formules (5-73)(5-74) nous permet d'estimer l'humidité nécessaire à l'alimentation de la PàC.

5.5.2 Composition des gaz dans les couches de diffusion anodique et cathodique

5.5.2.1 Diffusion dans les couches de diffusions anodique et cathodique

La théorie qui permet d'estimer les concentrations des espèces dans les couches de diffusion est complexe et ce n'est pas une tâche facile de prendre en compte tous les paramètres, les phénomènes et interférences qui existent ou qui peuvent exister. La majorité des auteurs [80][45][52][34] utilise le modèle de Stefan-Maxwell [88], qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus. La théorie permet d'exprimer les pressions effectives $p_{H_2}^*$, $p_{O_2}^*$ en fonction de la variation des concentrations molaires des constituants du mélange gazeux c_i [mol/m³] en fonction de leurs densités de flux molaires \dot{N}_i [mol/s]. On considère le schéma de la pile **Figure 5-15**, l'origine des coordonnées sur une dimension linéaire est le début de la face de l'anode, ainsi on peut définir l'épaisseur de l'anode L_{anode} et l'épaisseur de la cathode $L_{cathode}$ aussi $p_{cathode}$ et p_{anode} pression côté cathode et pression côté anode, respectivement.

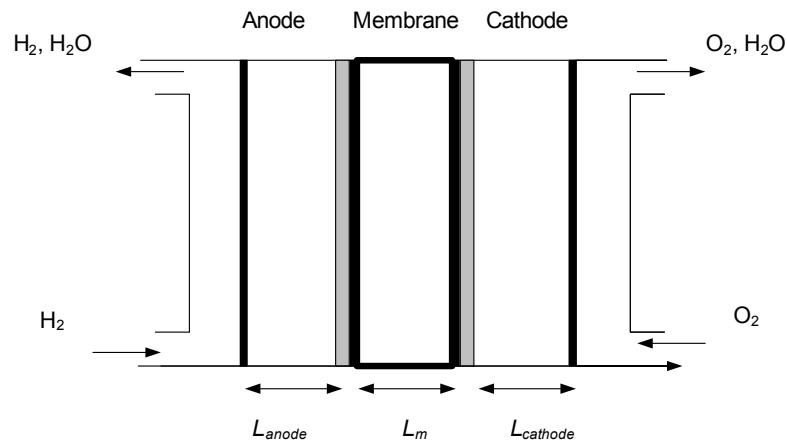


Figure 5-15 : Schématisation de la géométrie de la PàC

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

$$d_k = \nabla x_k = \sum_{j=1}^n (x_k N_j - x_j N_k) / c_T D_{kj}^{eff} \quad (5-78)$$

$D_{k,j}^{eff}$ Le coefficient de diffusion binaire effective [m²/s], c_T concentration du mélange [mol/m³]

Au niveau de l'anode

Au niveau de l'anode, les deux constituants qui interviennent sont l'hydrogène et l'eau à l'état de gaz, l'équation Stefan-Maxwell (5-78) engendre les relations suivantes :

$$H_2O_{(g)} \Rightarrow \frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{x_{H_2O} N_{H_2} - x_{H_2} N_{H_2O}}{c_T D_{H_2O,H_2}^{eff}} = \frac{RT}{p_{anode}} \cdot \frac{x_{H_2O} N_{H_2} - x_{H_2} N_{H_2O}}{D_{H_2O,H_2}^{eff}} \quad (5-79)$$

La concentration totale c_T s'écrit suivant l'équation des gaz parfaits en fonction de la température et la pression au niveau de l'anode $c_T = p_{anode} / RT$.

Le flux molaire de l'eau est négligeable au niveau de l'anode $\Rightarrow N_{H_2O} \approx 0$, nous obtenons ainsi la relation suivante :

$$\frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{RT}{p_{anode}} \cdot \frac{x_{H_2O} N_{H_2}}{D_{H_2O,H_2}^{eff}} \quad (5-80)$$

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

$$\int_{canaux}^{interface} \frac{dx_{H_2O}}{x_{H_2O}} = \frac{RT}{p_{anode}} \cdot \int_{z=0}^{z=L_{anode}} \frac{N_{H_2}}{D_{H_2O,H_2}^{eff}} dz \quad (5-81)$$

Par combinaison avec (5-58) avec $N_{cell} = 1$ nous avons \Rightarrow

$$x_{H_2O}^{interface} = x_{H_2O}^{canaux} \cdot \exp \left[\frac{RT}{p_{anode}} \cdot \frac{I \cdot L_{anode}}{2FD_{H_2O,H_2}^{eff}} \right] \quad (5-82)$$

Nous aboutissons à la pression effective :

$$\frac{x_{H_2}^{interface}}{x_{H_2O}^{interface}} = \frac{p_{H_2}^{interface}}{p_{H_2O}^{interface}} \Rightarrow p_{H_2}^{interface} = p_{H_2O}^{interface} \frac{1 - x_{H_2O}^{interface}}{x_{H_2O}^{interface}} \quad (5-83)$$

On remplace le terme interface par la « * » :

$$p_{H_2}^* = p_{H_2O}^* \frac{1 - x_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} \quad (5-84)$$

En utilisant l'équation (5-82) dans l'équation (5-84) nous avons la formule suivante :

$$p_{H_2}^* = p_{H_2O}^* \left[\frac{1}{\exp \left(\frac{RT}{p_{anode}} \cdot \frac{I \cdot L_{anode}}{2FD_{H_2O,H_2}^{eff}} \right) x_{H_2O}^{canaux}} - 1 \right] \quad (5-85)$$

Au niveau de la cathode

Au niveau de la cathode, on suppose que l'oxygène provient d'une alimentation en air, les constituants présents sont O_2 , N_2 , $H_2O_{(g)}$, l'équation Stefan-Maxwell (5-78) appliquée engendre les relations suivantes :

$$H_2O_{(g)} \Rightarrow \frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{x_{H_2O}N_{O_2} - x_{O_2}N_{H_2O}}{c_T D_{H_2O,O_2}^{eff}} = \frac{RT}{P_{cathode}} \cdot \frac{x_{H_2O}N_{O_2} - x_{O_2}N_{H_2O}}{D_{H_2O,O_2}^{eff}} \quad (5-86)$$

Le flux molaire de l'eau est négligeable au niveau de la cathode $\Rightarrow N_{H_2O} \approx 0$, nous obtenons ainsi la relation suivante :

$$\frac{dx_{H_2O}}{dz} = \frac{RT}{P_{cathode}} \cdot \frac{x_{H_2O}N_{O_2}}{D_{H_2O,O_2}^{eff}} \quad (5-87)$$

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

$$\int_{canaux}^{interface} \frac{dx_{H_2O}}{x_{H_2O}} = \frac{RT}{P_{cathode}} \cdot \int_{z=0}^{z=L_{cathode}} \frac{N_{O_2}}{D_{H_2O,O_2}^{eff}} dz \quad (5-88)$$

Par combinaison avec l'équation (5-58) et la relation qui donne le flux molaire d'oxygène $N_{O_2} = N_{cell} \frac{I}{4F}$ avec $N_{cell} = 1$ nous avons \Rightarrow

$$x_{H_2O}^{interface} = x_{H_2O}^{canaux} \cdot \exp \left[\frac{RT}{P_{cathode}} \cdot \frac{I \cdot L_{cathode}}{4FD_{H_2O,O_2}^{eff}} \right] \quad (5-89)$$

L'application de l'équation Stefan-Maxwell pour le constituant inerte N_2 , avec la même démarche développée pour l'eau nous aboutissons à une équation semblable :

$$x_{N_2}^{\text{interface}} = x_{N_2}^{\text{canaux}} \cdot \exp \left[\frac{RT}{p_{\text{cathode}}} \cdot \frac{I \cdot L_{\text{cathode}}}{4FD_{N_2, O_2}^{\text{eff}}} \right] \quad (5-90)$$

En utilisant les deux équations (5-67)(5-68) pour le mélange ternaire O_2 , N_2 et H_2O nous pouvons déduire l'équation suivante :

$$\frac{x_{O_2}^{\text{interface}}}{x_{H_2O}^{\text{interface}}} = \frac{p_{O_2}^{\text{interface}}}{p_{H_2O}^{\text{interface}}} \Rightarrow p_{O_2}^{\text{interface}} = p_{H_2O}^{\text{interface}} \frac{1 - x_{H_2O}^{\text{interface}} - x_{N_2}^{\text{interface}}}{x_{H_2O}^{\text{interface}}} \quad (5-91)$$

On remplace le terme interface par la « * » :

$$p_{O_2}^* = p_{H_2O}^* \frac{1 - x_{H_2O}^* - x_{N_2}^*}{x_{H_2O}^*} \quad (5-92)$$

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

$$p_{O_2}^* = p_{H_2O}^* \frac{1 - x_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^* (1 + 79/21)} \quad (5-93)$$

$$p_{O_2}^* = 0.21 \cdot p_{H_2O}^* \left[\frac{1}{x_{H_2O}^{\text{canaux}} \cdot \exp \left[\frac{RT}{p_{\text{cathode}}} \cdot \frac{I \cdot L_{\text{cathode}}}{4FD_{H_2O, O_2}^{\text{eff}}} \right]} - 1 \right] \quad (5-94)$$

Les deux équations qui permettent de calculer les pressions partielles effectives $p_{O_2}^*$ et $p_{H_2}^*$ sont intéressantes dans le cas de l'optimisation de la géométrie de la pile et plus exactement pour le dimensionnement des épaisseurs des électrodes, puisque dans les deux termes des équations (5-85)(5-94) il apparaît les termes des épaisseurs des électrodes. Toutefois, une approche

purement empirique élaborée par Maxoulis [69] révèle qu'une corrélation des termes en exponentielles pour $p_{O_2}^*$ et $p_{H_2}^*$ existe par rapport à la densité de courant.

La pression partielle de l'hydrogène $p_{H_2}^*$ peut s'écrire en fonction de la tension de vapeur de l'eau et la densité de courant [69] :

$$p_{H_2}^* = \left(\frac{p_{H_2O}^{sat}}{2} \right) \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{1.653 \times J}{T^{1.334}}\right) x_{H_2O}} - 1 \right] \quad (5-95)$$

$$p_{O_2}^* = \left(p_{H_2O}^{sat} \right) \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{4.192 \times J}{T^{1.334}}\right) x_{H_2O}} - 1 \right] \quad (5-96)$$

La composition en gaz reste assujetti aux performances de la PàC, il est utile alors d'introduire un paramètre qui servira d'un élément de contrôle et de régulation des flux molaire, il s'agit de fixer un taux d'utilisation de l'hydrogène, U_f et ainsi relier le flux molaire et le courant électrique [60]. On admet que le taux d'utilisation d'hydrogène est de 80 %.

Nous avons :

$$U_f = \frac{\dot{F}_{H_2}^r}{\dot{F}_{H_2}^{in}} \quad (5-97)$$

$$\dot{F}_{O_2}^r = \frac{I \cdot N_{cell}}{4F} \quad (5-98)$$

$$\dot{F}_{H_2O}^r = \frac{I \cdot N_{cell}}{2F} \quad (5-99)$$

5.5.3 Bilan de matière

Le bilan de matière peut facilement être établi pour l'assemblage PEMFC en « stack » en utilisant les équations de Larminie et Dicks [27], nous avons regroupés l'essentiel des équations dans les tableaux suivants :

Tableau 5-9 : Expressions du bilan de matière à l'entrée de la PEMFC

Flux massique [g/s]	
H₂	
$m_{H_2,in} = \lambda s_{H_2} \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot N_{cell}$	(5-100)
O₂	
$m_{O_2,in} = \lambda s_{O_2} \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot N_{cell}$	(5-101)
N₂	
$m_{N_2,in} = \lambda s_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \cdot \frac{1 - x_{O_2,air}}{x_{O_2,air}} I \cdot N_{cell}$	(5-102)
Air	
$m_{air,in} = \frac{\lambda s_{air}}{x_{O_2,air}} \frac{M_{air}}{4F} I \cdot N_{cell}$	(5-103)

Tableau 5-10 : Expressions du bilan de matière à la sortie de la PEMFC

Flux massique	
H₂	
$m_{H_2,out} = (\lambda s_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot N_{cell}$	(5-104)
O₂	
$m_{O_2,out} = (\lambda s_{O_2} - 1) \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot N_{cell}$	(5-105)
N₂	
$m_{N_2,out} = m_{N_2,in}$	
Air	
$m_{air,out} = \left[(\lambda s_{O_2} - 1) M_{O_2} + \lambda s_{O_2} \frac{1 - x_{O_2,air}}{x_{O_2,air}} M_{N_2} \right] \frac{I \cdot N_{cell}}{4F}$	(5-106)

$m_{k,in}$	flux massique à l'entrée de la PEMFC pour l'espèce $k = O_2, N_2, H_2O$, [g/s]
$m_{k,out}$	flux massique à la sortie de la PEMFC pour l'espèce k
M_k	masse molaire de l'élément k [g/mol]
λ_{S_k}	stoechiométrie de l'espèce k
$x_{O_2,air}$	quantité d'oxygène dans l'air, dans le cas d'utilisation d'une alimentation en oxygène pure nous aurons $\lambda_{S_{O_2}} = 2$ et $x_{O_2,air} = 1$, dans le cas d'utilisation d'air $\lambda_{S_{O_2}} = 2$ et $x_{O_2,air} = 0.21$

5.5.4 Transfert de chaleur

Un bilan énergétique simple établi à la base de considération thermodynamique est utilisé pour quantifier l'échange thermique dans une pile, en régime statique.

La quantité de chaleur dégagée par la pile à combustible, $Q_{chaleur}$ [W] est évaluée selon l'équation proposée par Larminie [27] :

pour l'eau produite à l'état liquide :

$$Q_{chaleur,liq.} = N_{cell} \cdot I \cdot (1.48 - E_{cell}) \quad (5-107)$$

pour l'eau produite à l'état vapeur :

$$Q_{chaleur,vap.} = N_{cell} \cdot I \cdot (1.25 - E_{cell}) \quad (5-108)$$

5.6 Implémentation du modèle dynamique dans l'environnement Matlab/Simulink

Après concertation sur la méthode de programmation du modèle de la pile à combustible en mode transitoire, l'environnement dédié Matlab/Simulink offre un outil complet puissant et accessible, nous avons ainsi reprogrammé toutes les équations pour arriver au schéma bloc de la pile à combustible.

Les paramètres utilisés pour la simulation sont regroupés au tableau suivant.

Tableau 5-11 : Paramètres utilisés pour le modèle Simulink de la PEMFC

Paramètre	Valeur	Référence
K_{H_2} [kmol / (atm s)]	4.22×10^{-5}	[53]
K_{H_2O} [kmol / (atm s)]	7.716×10^{-6}	[53]
K_{O_2} [kmol / (atm s)]	2.11×10^{-5}	[53]
τ_{H_2} [1/s]	3.37	[53]
τ_{H_2O} [1/s]	18.418	[53]
τ_{O_2} [1/s]	6.74	[53]

Chaque équation du modèle est représentée en un objet reliant les informations d'entrée avec les information de sorties, Figure 5-16.

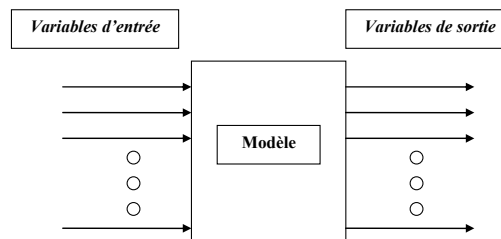


Figure 5-16 : Schéma de bloc entrées-sorties de la PàC.

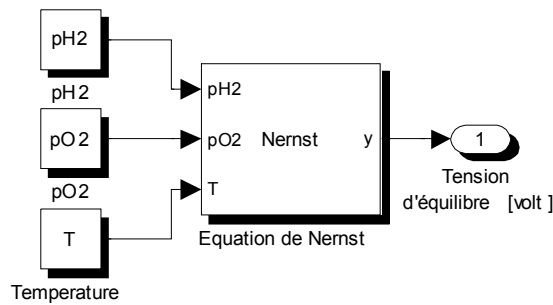


Figure 5-17 : Schéma bloc Simulink de l'équation de Nernst

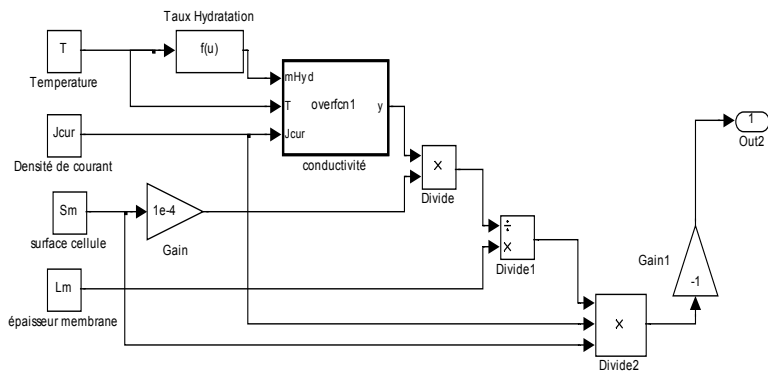


Figure 5-18 : Schéma bloc Simulink de la surtension ohmique

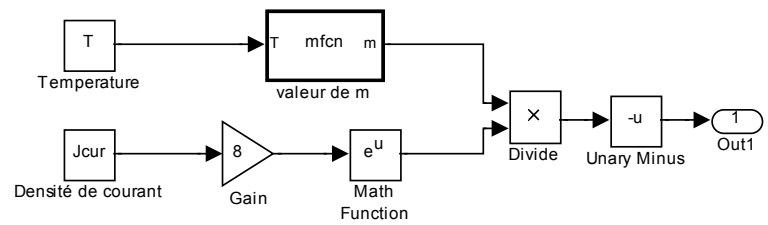


Figure 5-19 : Schéma bloc Simulink de la surtension de diffusion

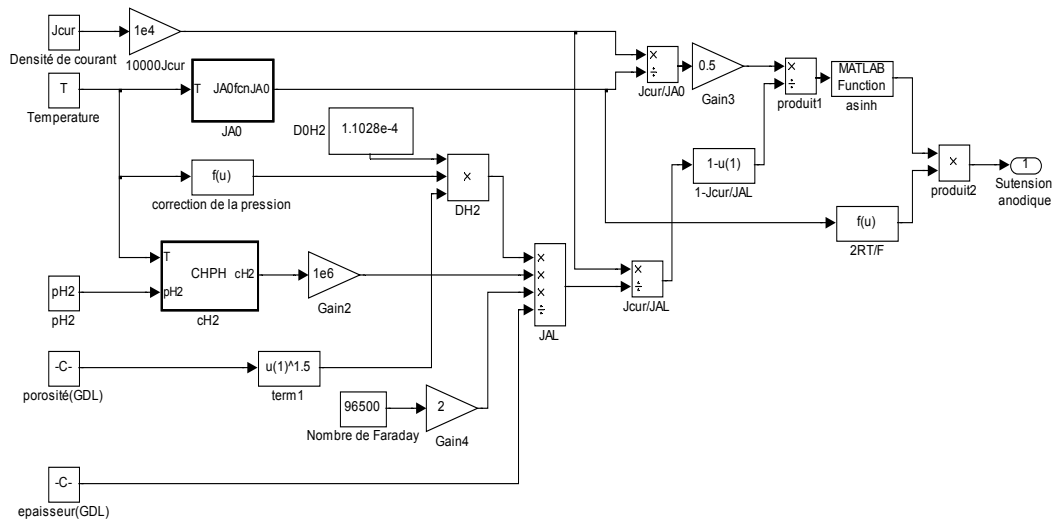


Figure 5-20 : Schéma bloc Simulink de la surtension anodique.

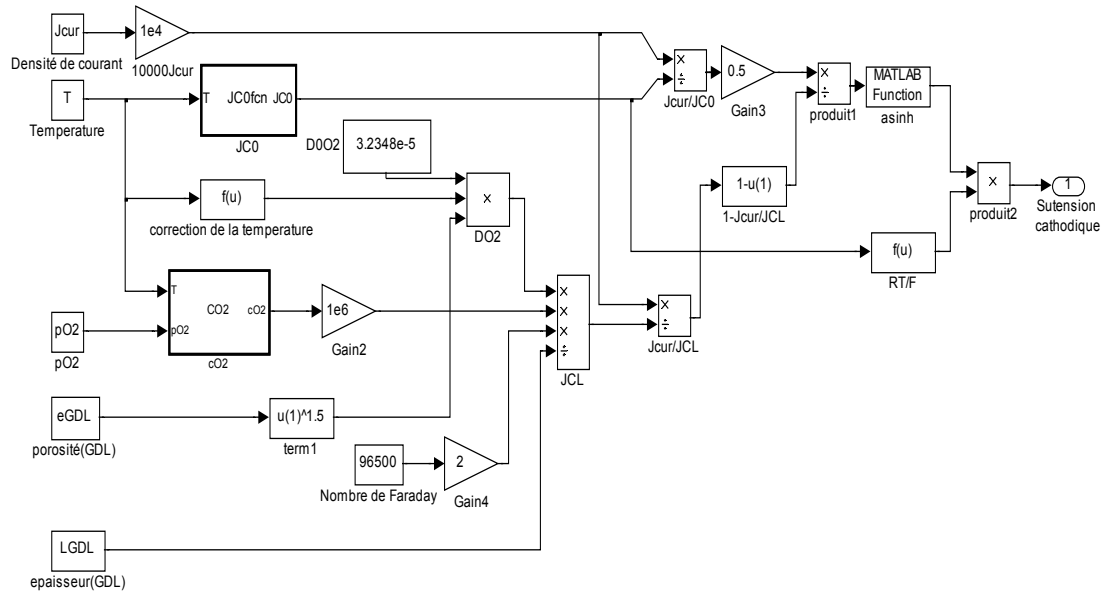


Figure 5-21 : Schéma bloc Simulink de la surtension cathodique.

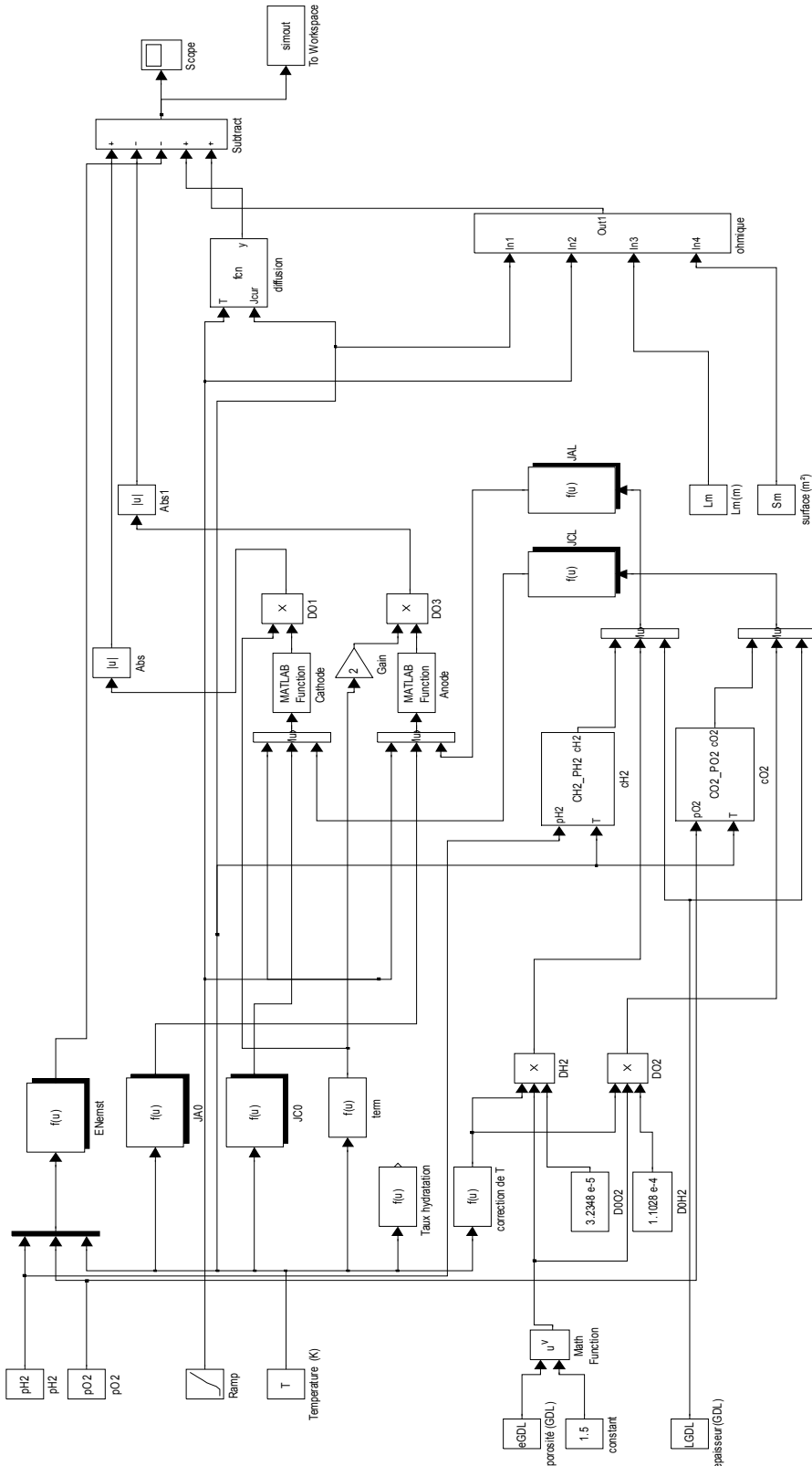


Figure 5-22 : Schéma bloc Simulink à l'état stationnaire de la PEMFC

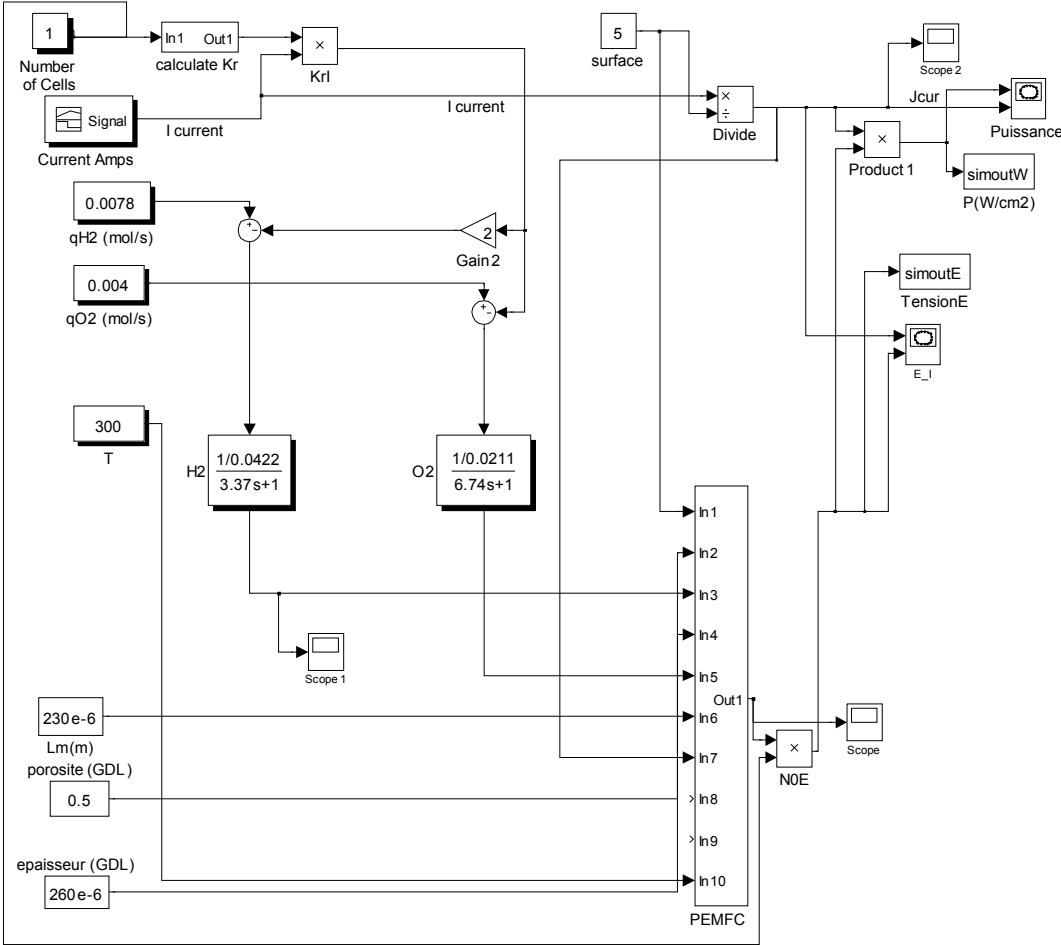


Figure 5-23 : Schéma bloc Simulink en mode transitoire de la pile à combustible PEMFC

Le modèle implémenté dans Simulink permettra d'analyser l'influence, en régime transitoire des différents paramètres comme la pression la température et surtout la variation transitoire de la densité de courant.

5.7 Régime dynamique du modèle de la PEMFC dans l'environnement Matlab/Simulink

Pour la pile à combustible, nous procédons par l'estimation de la tension de la PEMFC en fonction des paramètres comme la densité de courant, la pression en hydrogène et la température de fonctionnement. Nous envisageons analyser le système par le schéma bloc Simulink, dans une application en temps réel.

Tension de la PEMFC sous l'effet d'une variation de la pression en hydrogène

L'analyse de la variation de la pression en hydrogène s'effectue par le choix du signal de type pulsation, Figure 5-24, avec $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $T = 353 \text{ °C}$ et les caractéristiques du Tableau 5-7.

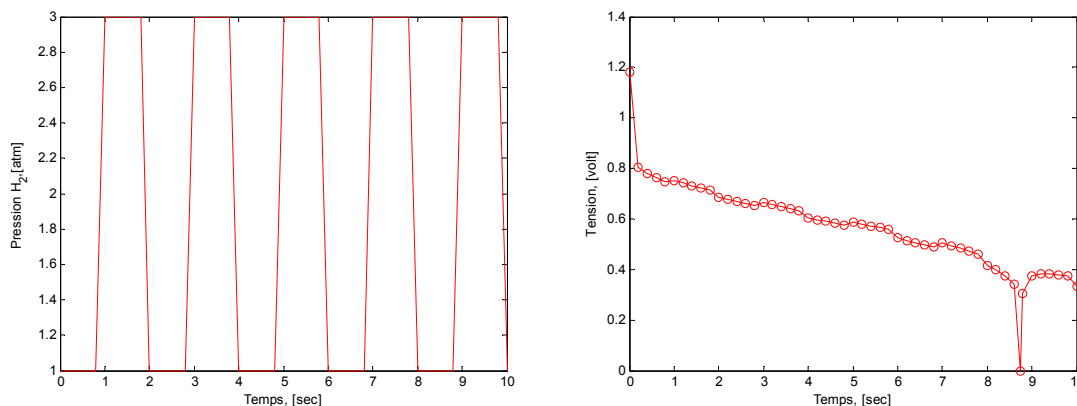


Figure 5-24 : Réponse à une variation de type pulsation de la pression d'hydrogène.

Tension de la PEMFC sous l'effet de la variation de la température

Le signal choisi pour la température est de type sinusoïdal, Figure 5-25, avec les $p_{H_2} = 1$, $p_{O_2} = 1$; $p_{H_2O} = 1$ et les caractéristiques du Tableau 5-7.

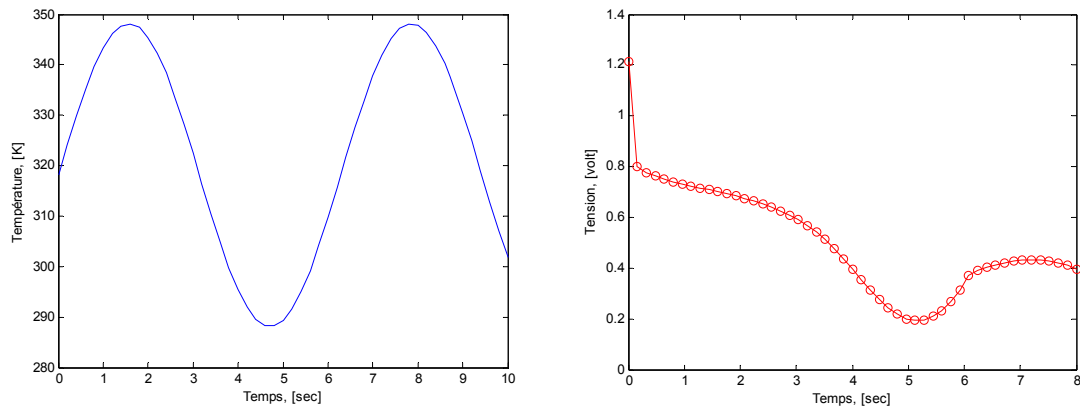


Figure 5-25 : Réponse à une variation de type sinusoïdal de la température.

Tension de la PEMFC sous l'effet de la variation de la densité de courant

La variation de la densité de courant reflète en effet la variation de la charge, élément électrique récepteur, pour visualiser la capacité du modèle Simulink à s'adapter aux variations de la densité de courant nous avons choisit un signal arbitraire, Figure 5-26 avec les caractéristiques du Tableau 5-7. $p_{H_2} = 1$, $p_{O_2} = 1$; $p_{H_2O} = 1$, $T = 353$ K

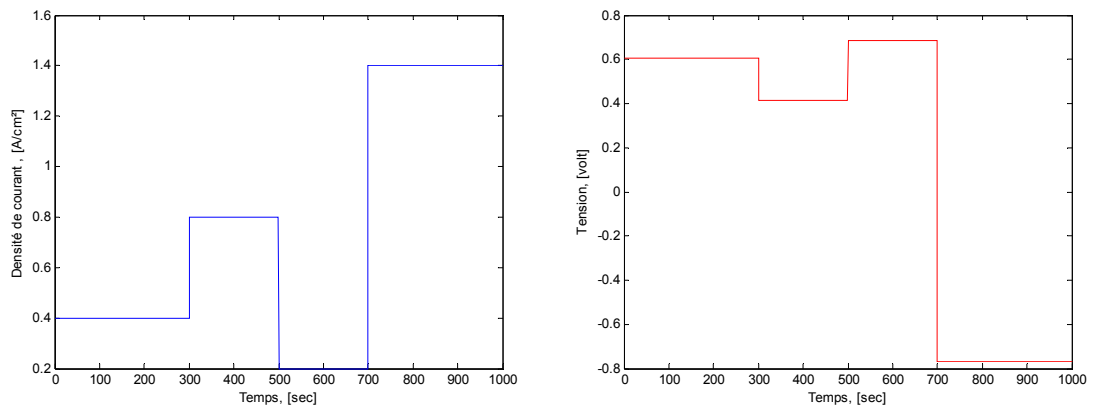


Figure 5-26 : Réponse à une variation de la densité de courant.

CHAPITRE 6

THERMODYNAMIQUE DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE

Dans cette partie, une analyse est proposée pour comprendre la thermodynamique de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide de type Nafion. L'objet de ce chapitre est d'estimer l'énergie électrique idéale requise pour la production de l'hydrogène dans les conditions de l'électrolyse de l'eau à basse et haute pression.

Préambule

L'hydrogène peut-être produit à partir de l'électrolyse de l'eau fonctionnant sous pression atmosphérique ou à haute pression. Pour certaines industries, l'industrie chimique et surtout le secteur de l'automobile, beaucoup d'efforts sont canalisés vers la production de l'hydrogène pur à haute pression, en employant des électrolyseurs pressurisés.

Au Tableau 6-1, nous présentons les conditions de fonctionnement pour les unités d'électrolyse conventionnelle de l'eau de divers producteurs, un système conventionnel d'électrolyse emploie une solution alcaline, habituellement l'hydroxyde de potassium, comme électrolyte. Les électrodes sont généralement du type unipolaire ou bipolaire. La production d'hydrogène a lieu à la pression ambiante ou élevée (usines commerciales jusqu'à 3 MPa). Les conditions de fonctionnement typiques sont la température d'électrolyse de 70 – 90 ° C, une tension de cellules de 1.85 - 2.05 V et d'une densité de courant de 2 - 3 kA/m². La puissance en énergie spécifique est entre 4 et 5 kWh/m³ (CNTP).

Tableau 6-1 : Producteur pour des unités commerciales d'électrolyse

[39]

Producteur Ou Pays	Types d'électrolyse	Électrolyte ou Concentration % masse	Pressure, MPa Température, °C	Densité de courant (A/m ²), potentiel (V), consommation kWh/m ³ (CNTP) H ₂	Statut commercial (1988), dimension de l'unité m ³ (CNTP) H ₂ /h ^a
BBC AG	bipolaire	KOH	ambient	2000 A/m ²	5 – 300
Suisse	filtre presse	/	80 °C	2.05 V / 4.9 kWh/m ³	
Davy-Bamag.	bipolaire	KOH	ambient		3 – 330
R.F.A.	filtre presse			4.2 – 4.5 kWh/m ³	
Electrolyser	unipolaire	KOH	ambient	1340 A/m ²	0.5 – 100
Canada	tank	/	70°C	1.8 V / 4.3 – 5.0 kWh/m ³ 2500 A/m ² , 1.9 V/4.4 kWh/m ³	/
Krebs-Kosmo	bipolaire	KOH	ambient	1000 – 9000 A/m ²	20 – 200
R.F.A.	filtre presse	/	75°C	1.6 – 2 V/3.9 – 4.8 kWh/m ³	/
Lurgi (Zdanski-Lonza)	bipolaire	KOH	30°C	2000 A/m ²	110 – 750
R.F.A.	filtre presse	/	90°C	1.86 V/4.3 – 4.6 kWh/m ³	/
Norsk Hydro ^b	bipolaire	KOH	ambient	1750 A/m ²	/
Norvège	filtre presse	/	80°C	1.75 V/4.1 kWh/m ³	/
Oronzio de Nora	bipolaire	KOH	ambient	1500 A/m ²	5 – 1000
Italie	filtre presse	/	80°C	1.85 – 1.95 V/4.6 kWh/m ³	/
Teledyne	bipolaire	KOH	0.7 MPa	3000 A/m ²	1 – 42
USA	filtre presse	/	80°C	2.1 – 2.2/5.5 – 6.1	/

a des usines de grandes capacité (combinaison d'un nombre approprié d'unités).

b aucune information disponible à ce jour, c valeur plus élevée : électrode standard ; valeur faible : électrode activée.

Puisque l'hydrogène est habituellement requis à haute pression, et la puissance d'énergie pour l'électrolyse n'augmente pas de manière significative avec la pression, des unités d'électrolyse sous pression dans la gamme de 0.6 - 20 MPa sont disponibles. Les données de fonctionnement rapportées par des producteurs d'électrolyse sous pression sont données au Tableau 6-2.

Tableau 6-2 : Exemple d'unités d'électrolyse de faibles capacités [39]

Producteur par pays	Types d'électrolyse	Electrolyte (membrane)	Pressure, MPa Température, °C	Densité de courant (A/m ²), potentiel (V), consommation kWh/m ³ (CNTP) H ₂	Statut de développement
Electrolyse avancée	bipolaire	KOH	0.6 MPa	10 000 A/m ²	Projet
R.F.A.	filtre presse	conventionnel	140 MPa	1.8 V/4.3 kWh/m ³	
Asea Brown Boveri,	bipolaire	Eau	2.0 MPa	10 000 A/m ²	Petite usine
Suisse		(polysulfone)	80 °C	1.74 V/4.2 kWh/m ³	1 – 20 m ³ (CNTP)/h
Électrolyse à haute température	bipolaire	eau	0.3 MPa	6000 A/m ²	1 m ³ (CNTP)/h
R.F.A.		Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	1000 MPa	1.32 V/3.2 kWh/m ³	Projet pilote
Hydrogen Appliances,	bipolaire	Eau	2.5 MPa	4.2 – 5 kWh/m ³	Petite usine
Belgique		(polysulfone)	50 MPa		0.04 – 1 m ³ (CNTP)/h 0.1 – 5 m ³ (CNTP)/h
Sema Metra Conseil, France	Avec fluide sous pression	conventionnel	20.0 MPa	5.5 – 6 kWh/m ³	20 – 100 m ³ (CNTP)/h
Sunshine-Project	bipolaire	KOH (30 % masse)	2.0 MPa	4000 A/m ²	20 m ³ (CNTP)/h
Japan	filtre presse	conventionnel	120 MPa	1.65 V/4.0 kWh/m ³	Projet pilote
Vandenborre	bipolaire	KOH (30 % masse)	1.0 MPa		Petite usine

L'électrolyse avec une membrane échangeuses d'ions (type protonique) est connue sous l'appellation d'électrolyse en polymère solide (SPE, General Electric), le diaphragme de la cellule est remplacé par une membrane échangeuses d'ions (type protonique). L'eau issue de l'électrolyse est présente seulement dans le compartiment anodique. Aucun additif n'est nécessaire pour changer la conductivité de l'électrolyte.

Les couches qui recouvrent les électrodes ont une surface spécifique élevée. La membrane devient saturée avec de l'eau additionnelle sur l'anode, qui est électrolysée et sert comme milieu de refroidissement en même temps. La charge électrique est transportée au moyen des ions hydratés H^+ des groupes d'acide sulfurique. Les densités de courant de 20 000 A/m² peuvent être atteintes. La **Figure 6-1** représente une cellule d'électrolyse de Membrel (Asea Boveri brun) [39].

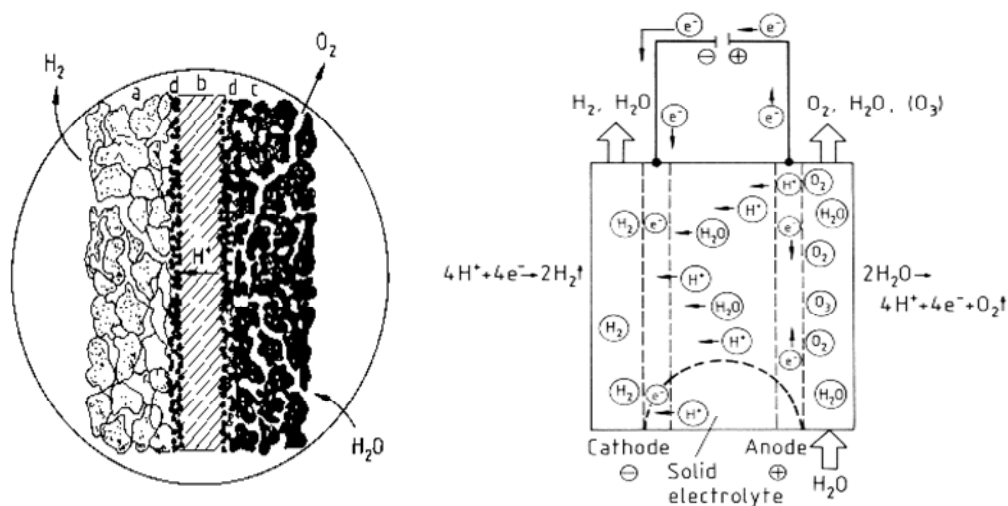


Figure 6-1 : Principe de construction d'une cellule d'électrolyse (SPE). a) courant cathodique à travers un milieu poreux; b) membrane, électrolyte à l'état solide; c) courant anodique à travers un milieu poreux; d) catalyseur.

La surface des électrodes est entièrement en contact avec un conducteur poreux, le graphite, pour la cathode et du nickel ou du titane aggloméré pour l'anode. Les électrodes sont du type bipolaire.

Les unités d'électrolyses avec les membranes échangeuses d'ions sont fournies avec une capacité jusqu'à environ 5 m³/h d'hydrogène. Les données de fonctionnement caractéristiques d'une unité d'électrolyse sont comparées dans le **Tableau 6-3**.

Les avantages de ces unités résident dans le faible encombrement spatial dû principalement à l'utilisation d'une densité de courant beaucoup plus élevée et à l'absence du système d'électrolyte liquide (hydroxyde de potassium).

Tableau 6-3 : Comparaison de l'électrolyse conventionnelle (hydroxyde de potassium) et électrolyse membranaires (polysulfone)

	électrolyse BBC KOH	électrolyse ABB Membrel	Hydrogen appliances (SPE)
Électrolyte	25 % masse KOH	Nafion	Nafion
Température [°C]	80	80	50
Pression du système, [MPa]	0.1	≤2.0	2.5
Densité de courant [A/m ²]	2000	10 000	
Potentiel de la cellule [V]	2.05	1.74	
Efficacité ($\eta = 1.48/U$) [%]	72	85	
Consommation d'énergie ($3.54/\eta$) [kWh/m ³] (CNTP)	4.9	4.2	4.2 (à 20 % d'efficacité) 5 kWh/m ³ (STP) (à 100 % d'efficacité)
Volume [m ³]	30	/	/

Les développements futurs des usines d'électrolyse optent pour les membranes solides. Par exemple, dans des modules d'usine d'essai utilisés dans le projet Japanese Sunshine Project [Ullman, 2004], les membranes et les catalyseurs fonctionnent sous les densités de courant jusqu'à 20 000 A/m² et des températures jusqu'à 150 °C.

6.1 Principe de l'électrolyse

L'application d'un potentiel électrique aux bornes des électrodes (notamment avec du platine) d'une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte adéquat provoque la décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène.

L'enthalpie de la réaction de décomposition électrochimique de l'eau est évaluée par l'équation suivante :

$$\Delta H_{T,p} = \Delta G_{T,p} + T\Delta S_{T,p} = -v_{e^-} \cdot F \cdot E + v_{e^-} \cdot F \cdot T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (6-1)$$

H l'enthalpie, G l'énergie libre de Gibbs

S l'entropie

T température

v_{e^-} nombre d'électrons mise en jeu lors de la réaction

F nombre de Faraday

E potentiel électrochimique

Les données thermodynamique standards à $p = 101.3 \text{ kPa}$ et $T = 298.15 \text{ K}$ sont :

$$\text{Enthalpie de la réaction} \quad \Delta H_{298K}^0 = 286 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Entropie de la réaction} \quad \Delta S_{298K}^0 = 163 \text{ J/mol.K}$$

$$\text{L'énergie libre de GIBBS} \quad \Delta G_{298K}^0 = 237 \text{ kJ/mol}$$

L'utilisation de ces données nous permet d'écrire que l'énergie électrique requise pour l'électrolyse (une seule cellule d'électrolyse) :

$$W_{SPE,rev} = |-\Delta G| = |-\nu_{e^-} \cdot F \cdot E_{rev}| \quad (6-2)$$

E_{rev} représente le potentiel de décomposition idéal (réversible).

Sous les conditions normales de pression et de température

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{\nu_{e^-} \cdot F} = 1.228 [\text{volt}] \quad (6-3)$$

A cause des irréversibilités des processus aux niveaux des électrodes et de la résistance de l'électrolyte, le potentiel de décomposition actuel est toujours supérieur à la valeur du potentiel idéal. Si les deux quantités d'énergies sont sous formes d'énergies électriques le potentiel sous les conditions standard est augmenté par un potentiel thermique ΔE_Q .

$$\Delta E_Q = \frac{T \Delta S}{\nu_{e^-} \cdot F} = 0.252 \cdot [\text{volt}] \quad (6-4)$$

Ainsi, le potentiel minimum théorique de décomposition aux conditions standard est

$$E_{théorique} = E_{rev} + \Delta E_Q = 0.252 + 1.228 = 1.480 \cdot V \quad (6-5)$$

Sous la condition standard de température et de pression, (CNTP défini par l'IUPAC, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, la pression absolue de 1 bar et une température de 273.15 K), la division de l'eau est une réaction non spontanée, ce qui signifie que le changement de l'énergie de Gibbs est positif.

Pour un processus électrochimique qui se déroule à pression et température constante, le maximum de travail utile possible (c'est à dire, le travail réversible) est égal au changement de l'énergie de Gibbs. Puisque le travail est estimé par

rapport au système réactionnel, le travail électrique est positif pour un électrolyseur et négatif pour une pile à combustible.

La Figure 6-2, montre la dépendance de l'énergie et du potentiel de décomposition par rapport à la température, à une pression constante de 100 kPa.

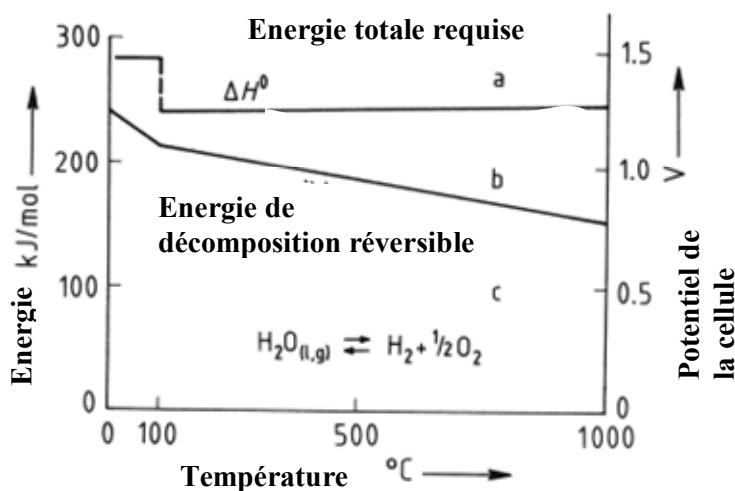


Figure 6-2 : Energie de formation de l'hydrogène par électrolyse en fonction de la température à 101.3 kPa. L'échelle du potentiel électrique (Volts) permet de déterminer la valeur théorique du potentiel (ou voltage) de la cellule.

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

On note qu'une augmentation de la température abaisse le potentiel réversible de décomposition, alors qu'en même temps la fraction thermique de toute l'énergie exigée augmente. Cela signifie, a priori, que pour des températures élevées l'énergie calorifique peut être partiellement employée en substitution de l'énergie électrique, Figure 6-3.

Selon LeRoy [28] et Onda [31], deux tensions de base, tenant compte de l'énergie requise pour la production d'hydrogène, sont définies :

La tension d'enthalpie à T et p :

$$V_{T,p}(\text{volt}) = \Delta H_{T,p} / \nu_e F \quad (6-6)$$

La tension d'électrolyse de l'eau à T et p :

$$E_{T,p}(\text{volt}) = \Delta G_{T,p} / \nu_e F \quad (6-7)$$

La tension liée à l'enthalpie s'appelle généralement la tension thermoneutre, c'est la tension à laquelle une cellule parfaitement efficace fonctionnerait si l'électricité fournissait l'énergie entière. Dans ces conditions, la cellule ne produit aucune quantité chaleur résiduelle, ni exige un apport de chaleur ; il n'y pas d'échange thermique net, par conséquent on dit que la tension est « thermoneutre » [33].

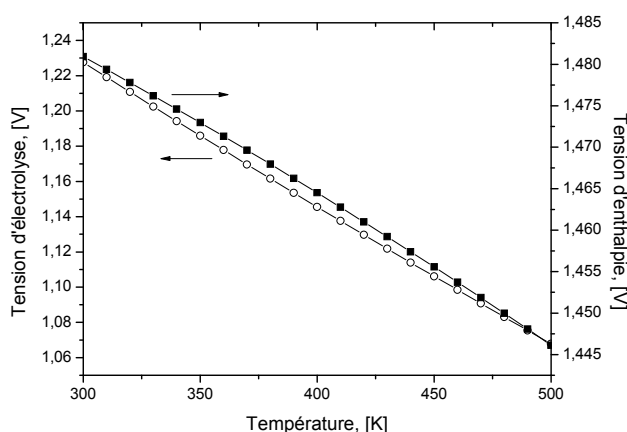


Figure 6-3 : Tension d'enthalpie et tension d'électrolyse en fonction de la température.

Comme la tension d'enthalpie et la tension d'électrolyse de l'eau dépendent de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs de la réaction de formation de l'eau [35], nous pouvons prévoir les variations de tensions en fonction de la température et de la pression au moyen d'équations bien connues de thermodynamique [35]. L'approche de calcul est basée sur le fait que l'enthalpie et l'énergie de Gibbs sont des fonctions d'état, propriétés qui dépendent des états initiaux et finaux des composés (des réactifs et des produits) ; et peuvent être calculés pour tous les chemins réactionnels possibles reliant deux états. La première partie du calcul est de proposer un chemin hypothétique qui mène à partir de l'eau liquide à 25°C à l'hydrogène et à l'oxygène gazeux à la température au-dessus de 100 °C, sous la pression atmosphérique. Le chemin proposé est illustré Figure 6-4.

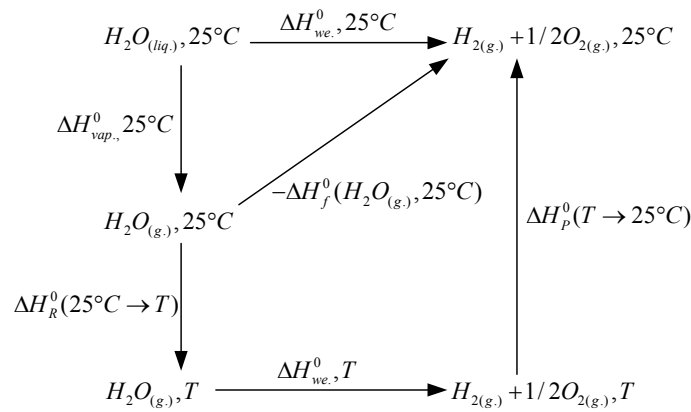


Figure 6-4 : Chemin thermodynamique possible menant à l'hydrogène à une température définie à partir de l'eau à 25°C.

Les entités utilisées sont définies comme suite :

$\Delta H_{vap}^0, 25^\circ C$	Chaleur de vaporisation de l'eau à 25 °C à 1 atm
$\Delta H_R^0(25^\circ C \rightarrow T)$	Variation d'enthalpie des réactifs (l'eau) à 1 atm de 25°C vers la température T
$\Delta H_{we}^0, T$	Enthalpie d'électrolyse de l'eau à la pression constante (1 atm) et à T
$\Delta H_{we}^0, 25^\circ C$	Enthalpie d'électrolyse de l'eau à la pression constante (1 atm) et à 25°C
$\Delta H_P^0(T \rightarrow 25^\circ C)$	Variation d'enthalpie total des produits (hydrogène et oxygène) à une pression de constante (1 atm) de T à 25 °C
$\Delta H_f^0(H_2O_{(g)}, 25^\circ C)$	Enthalpie standard de formation de l'eau à 25°C

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

$$\Delta H_{T,p} - \Delta H_{25^\circ C, 1atm} = [\Delta H_{T,p} - \Delta H_{T, 1atm}] - [\Delta H_{T, 1atm} - \Delta H_{25^\circ C, 1atm}] \quad (6-8)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T,p} - \Delta H_{T, 1atm} = & [H_{T,p} - H_{T, 1atm}]_{H_2} + 0.5[H_{T,p} - H_{T, 1atm}]_{O_2} \\ & - [H_{T,p} - H_{T, 1atm}]_{H_2O} \end{aligned} \quad (6-9)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T, 1atm} - \Delta H_{25^\circ C, 1atm} = & [H_{T, 1atm} - H_{25^\circ C, 1atm}]_{H_2} + 0.5[H_{T, 1atm} - H_{25^\circ C, 1atm}]_{O_2} \\ & - [H_{T, 1atm} - H_{25^\circ C, 1atm}]_{H_2O} \end{aligned} \quad (6-10)$$

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

6.2 Effet de la température sur la tension d'électrolyse à la pression atmosphérique

D'après les équations (6-9)(6-10), la seule limitation pour le calcul est que les espèces impliquées sont considérées à l'état de gaz parfait, ainsi les enthalpies des réactifs et des produits sont exprimées en fonction de la température par l'équation de la forme :

$$\Delta H^0(T, final) = \Delta H^0(T, initial) + \sum_{species} \int_{T, initial}^{T, final} c_{p, species}^0(T) dT \quad (6-11)$$

$T, initial$ température initiale, [K], $T, final$ température finale, [K], C_p^0 capacité de calorifique des espèces, fonction de la température, [J/(mol K)]

Le changement d'entropie est exprimé en considérant la relation thermodynamique pour l'état de gaz parfait [35] :

$$\Delta S^0(T, final) = \Delta S^0(T, initial) + \sum_{species} \int_{T, initial}^{T, final} \frac{c_{p, species}^0(T)}{T} dT \quad (6-12)$$

En Combinant des équations (6-6)(6-11) nous obtenons l'effet de la température sur la tension d'enthalpie :

$$V_{T, atm} = 1.4850 - 1.490 \times 10^{-4} (T - 273.15) - 9.84 \times 10^{-8} (T - 273.15)^2 \quad (6-13)$$

En Combinant les équations (6-1) (6-7) (6-12) nous obtenons l'énergie de Gibbs et la tension réversible en fonction de la température :

$$E_{T, atm} = 1.5184 - 1.5421 \times 10^{-3} T - 9.523 \times 10^{-5} T \ln T + 9.84 \times 10^{-8} T^2 \quad (6-14)$$

Selon LeRoy [28] et Onda [31], les données ont été extrapolées pour couvrir les valeurs $V_{T, 1 atm}$ et $E_{T, 1 atm}$ entre 25°C à 327°C.

6.3 Effet de la pression sur la tension d'électrolyse

La dépendance entre les tensions $E_{T,p}$ et $V_{T,p}$ est donnée par la relation suivante [28] [35] :

$$H_{T,p_2} - H_{T,p_1} = \int_{p_1}^{p_2} \left(v - T \frac{\partial v}{\partial T} \right) dp \quad (6-15)$$

v (m^3) est le volume des composants et R est la constante des gaz parfait, $R = 82.058$ ($atm.cm^3 mol^{-1} K^{-1}$). Les gaz considérés comme étant dans un état non idéal puisque la pression est supérieure à 1 bar ou 5 bar, l'intégrale dans (6-15) est non nulle comme mentionnée par LeRoy [28].

Dans la perspective d'unifier les travaux de beaucoup d'auteurs dans un arrangement complet de la méthode, nous choisissons l'équation d'état de type Virial modifiée dont les coefficients sont approximés en fonction de la température :

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} (cm^3 / mol) \quad (6-16)$$

$$C = c_1 + \frac{c_2}{\sqrt{T}} (cm^6 / mol^2) \quad (6-17)$$

Les valeurs des coefficients b_1, b_2, c_1, c_2 sont données par Onda [31], Tableau 6-4, sont valables dans l'intervalle de pression de 1 atm à 1000 atm.

Tableau 6-4 : Les coefficients de l'équation de type Virial
[35][31]

	b1	b2	c1	c2
H₂	20.5	-1.857	-351	12.760
O₂	42.6	-17.400	-2604	61.457

Nous obtenons la variation de l'enthalpie de 1 atm à une pression donnée :

$$H(T, p) - H(T, 1 \text{ atm}) = \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right) p + \left(\frac{p^2}{RT} \right) \left(C - B^2 - \frac{T}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial T} - 2B \frac{\partial B}{\partial T} \right) \right) \quad (6-18)$$

$$H(T, p) - H(T, 1 \text{ atm}) = p \cdot \left(b_1 + \frac{2b_2}{T} \right) + \left[c_1 + \frac{1.25c_2 p^2}{T^{0.5}} - B \left(b_1 + \frac{2b_2}{T} \right) \right] \frac{p^2}{RT} \quad (6-19)$$

Nous obtenons la variation de l'énergie de Gibbs de 1 atm à une pression donnée :

$$G(T, p) - G(T, 1 \text{ atm}) = RT \ln p + Bp + \frac{C - B^2}{2RT} p^2 \quad (6-20)$$

Le calcul qui reste, consiste en l'évaluation de la différence $[H_{T,1atm} - H_{25^\circ C,1atm}]_{H_2O}$; la tâche a été considérablement simplifiée car les données pour les propriétés thermodynamique de l'eau sont disponibles. Nous employons le programme informatique édité de la table de vapeur par l'Association Internationale pour les Propriétés de l'eau et de la vapeur [36]. Les données sont valides pour la gamme de températures et de pressions suivantes :

$$273.15 \text{ K} < T < 1073.15 \text{ K} \text{ et } 0 < p < 1000 \text{ bar.}$$

6.4 Visualisation de l'effet de la température et de la pression sur la tension d'électrolyse

La tension d'enthalpie est calculée en fonction de la pression par l'expression suivante :

$$V_{T,p} = V_{T,1atm} + (\Delta H_{T,p} - \Delta H_{T,1atm}) / nF \quad (6-21)$$

Et la tension d'électrolyse de l'eau :

$$E_{T,p} = E_{T,1atm} + (\Delta G_{T,p} - \Delta G_{T,1atm}) / nF \quad (6-22)$$

La variation de la tension en fonction de la température sous la pression de 1 atm est représentée sur la Figure 6-5 et la variation en fonction de la pression à 298 K est représentée sur la Figure 6-6.

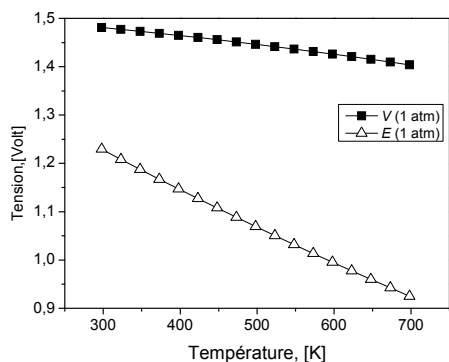


Figure 6-5 : Variation de la tension d'électrolyse et d'enthalpie avec la température à 1 atm.

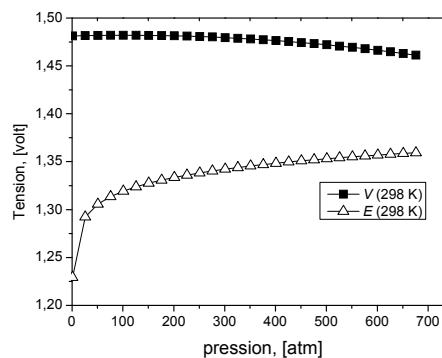


Figure 6-6 : Variation de la tension d'électrolyse et d'enthalpie avec la pression à 298 K.

Nous observons que $V_{T,p}$ (1 atm) et $E_{T,p}$ (1 atm) diminuent lorsque la température s'élève, l'augmentation de la température favorise l'électrolyse de l'eau de manière significative.

Nous observons comme la tension d'enthalpie, $V_{T,p}$, diminue, la tension réversible, $E_{T,p}$, augmente avec l'augmentation de la pression à 298 K. Pour $E_{T,p}$ la courbe augmente rapidement de 1 atm à 50 atm puis l'élévation devient graduelle. En fait selon le principe de Le Chatelier, l'électrolyse de l'eau considérée comme équation d'équilibre, l'augmentation de la pression a pour effet d'encourager la formation de l'eau, alors plus d'énergie serait nécessaire pour surmonter la réaction inverse.

Dans la prochaine section nous présentons la variation de l'enthalpie et la tension d'électrolyse en fonction de la variation de la température et de la pression dans Figure 6-7 et Figure 6-8, les valeurs numériques sont données dans le Tableau 6-5.

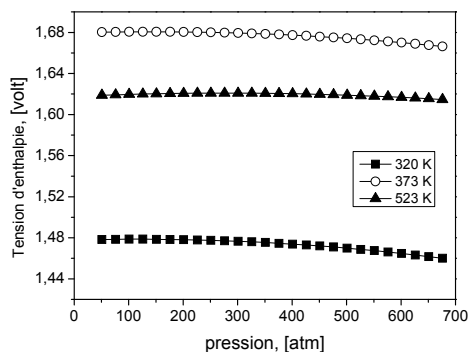


Figure 6-7 : Tension d'enthalpie en fonction de la variation de la pression et de la température.

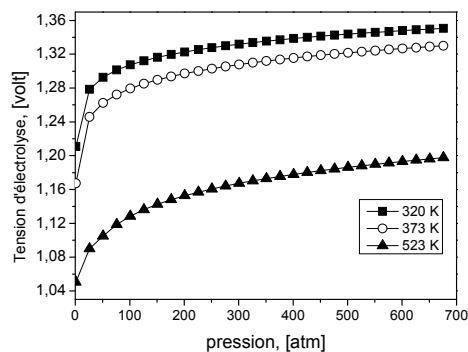


Figure 6-8 : Tension d'électrolyse en fonction de la variation de la pression et de la température.

Tout d'abord, nous avons comparé la variation de l'enthalpie et de la tension d'électrolyse par le calcul proposé et ceux des résultats présentés par LeRoy [28] et Onda [31], ces auteurs ont employé des données de la table de vapeur d'eau en tant que valeurs interpolées, les données utilisées ici semblent être plus précises et représentent les variations du comportement de l'eau avec beaucoup plus de fidélité.

Toutefois, le résultat obtenu dans ce travail avec une formulation différente des propriétés de l'eau, éditée près Spang [36], est tout à fait concordant à ceux donnés par LeRoy [28] et Onda [31], nous comparons les résultats dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-5 : $V_{T,p}$ et $E_{T,p}$ en fonction de la pression et la température.

Pression (atm)	$V_{T,p}$ /volt, ce travail			$E_{T,p}$ /volt, ce travail		
	320 K	373 K	523 K	320 K	373 K	523 K
1	1.47783	1.46916	1.44165	1.21081	1.16725	1.05058
100	1.47860	1.68063	1.61967	1.30742	1.27952	1.12852
500	1.46984	1.67428	1.61895	1.34374	1.32170	1.18621
676	1.46005	1.66636	1.61473	1.35059	1.32994	1.19766

Tableau 6-6 : $V_{T,p}$ et $E_{T,p}$, selon différents auteurs.

Pression (atm)	T = 25°C			V/volt		E/volt	
	LeRoy [28]	Onda [31]	ce travail	Onda [31]	ce travail		
1	1.481	1.481	1.481	1.229	1.2293		
25	1.481	1.481	1.481	1.290	1.2916		
50	1.480	1.480	1.481	1.304	1.3052		
100	1.479	1.479	1.481	1.317	1.3191		

Nous observons, que la température est un facteur avantageux pour réduire l'enthalpie et la tension d'électrolyse, l'agitation des molécules d'eau introduite par la température tend à favoriser l'électrolyse, de ce fait réduisant le potentiel électrique.

CHAPITRE 7

MODÈLE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE

Le but de cette étude est d'appliquer un modèle théorique électrochimique simple, mais utile, pour expliquer les caractéristiques de courant - potentiel d'une cellule d'électrolyse à base d'une membrane polymère solide (SPE). Le modèle est basé sur la cinétique bien connue de Butler – Volmer.

Le processus d'électrolyse de l'eau à membrane polymère solide (SPE, Solid Polymer Electrolysis) s'apparente au processus inverse d'une pile à combustible à polymère solide (PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells), puisque tous les éléments sont semblables, même matériau pour les électrodes et le même type de membrane. L'eau distribuée au compartiment anodique d'un électrolyseur subit une tension électrique (tension supérieure à la tension thermoneutre) et l'intervention catalytique du matériau de l'électrode, en occurrence le platine. Cette action conjuguée est suffisante pour libérer les liens entre l'hydrogène et l'oxygène, Figure 7-1.

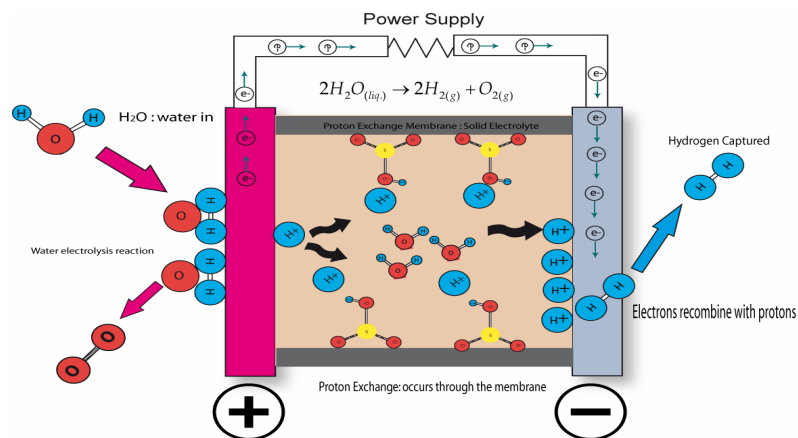


Figure 7-1 : Principe de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide

Le passage d'une conduction électronique à une conduction ionique permet aux électrons porteurs de charge négative, issus de l'oxydation anodique, de se

déplacer dans le circuit électrique extérieur et les protons de migrer via la membrane solide vers le compartiment cathodique où se réalise la réduction (décharge des électrons) et ainsi production de l'hydrogène. A l'anode, l'eau est présentée et dissociée en oxygène, des protons et des électrons.

L'application d'un potentiel électrique aux bornes des électrodes (notamment avec du platine) d'une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte adéquat provoque les réactions suivantes :

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



A la cathode, les protons sont conduits par le SPE à la cathode sous l'effet d'un champ électrique où ils se combinent avec les électrons, puis arrivant au circuit externe forment l'hydrogène :



La réaction globale d'électrolyse de l'eau s'écrit



Note : les réactions précédentes sont possibles en raison de l'influence de l'acidité de la membrane Nafion

7.1 Équations de conservation en régime permanent

Nous considérons un processus électrochimique idéal dans lequel toutes les espèces impliquées sont régies par la loi d'électrolyse de Faraday. La quantité de matière produite par le courant, à l'interface électrode électrolyte, est proportionnelle à la quantité d'électricité utilisée, et les quantités de matière sont proportionnelles aux poids équivalents pour les éléments chimiques présents.

La première hypothèse faite est que les espèces sont bien mélangées dans les chambres anodiques et cathodiques, ainsi les concentrations extérieures ne diffèrent pas sensiblement des concentrations en volume [16].

Les bilans de matière pour l'eau et l'oxygène à l'anode, et de l'hydrogène à la cathode peuvent être écrits comme suite :

$$\dot{N}_{H_2O,in} - \dot{N}_{H_2O,out} = \dot{N}_{H_2,out} - \dot{N}_{H_2,in} = 2(\dot{N}_{O_2,out} - \dot{N}_{O_2,in}) = \frac{J}{2F} \quad (7-4)$$

J densité de courant, [A m⁻²], $J = \frac{I}{A}$

\dot{N}_k flux molaire pour l'espèce k [mol m⁻² s], $k = H_2O, H_2, O_2$

Les indices *in* et *out* indiquent la position d'entrée et de sortie respectivement. L'eau est consommée à l'anode et l'oxygène et l'hydrogène sont produits à la cathode.

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

La cinétique d'électrode est modélisée incorporant le courant d'échange, n'assumant aucune limitation au phénomène de transport, l'expression de Butler-Volmer est utilisée pour la réaction électrochimique globale à l'anode [15] [16]. Nous avons noté que l'équation de Butler-Volmer dérivée de la cinétique de l'électrolyse de l'eau, peut être exprimée différemment selon la prédominance des facteurs qui sont impliqués dans l'équation, et des phénomènes pour lesquels on s'intéresse. Comme noté par Barbir [14], l'électrolyse de type SPE est le processus inverse de la pile à combustible de type PEM, ainsi pour les mêmes éléments constituant les électrodes, et la même membrane, Nafion, l'équation de Butler-Volmer développée pour la pile à combustible peut être employée pour l'électrolyseur à membrane Nafion, avec quelques précautions dictées par la nature des réactions particulières aux niveaux des compartiments anodique et cathodique. Les relations nécessaires pour établir les équations de surtensions sont résumées en Annexe E.

Nous choisissons d'appliquer une expression simple [22] qui peut être facilement calculée sur la plupart des ordinateurs personnels ou sophistiqués.

La densité de courant anodique est exprimée comme :

$$J_a = J_a^{ref} \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right)^{\beta_1} \left(\frac{p_{H_2O}}{p^0} \right)^{\beta_2} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a v_e - F \eta_a}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c v_e - F \eta_a}{RT} \right) \right] \quad (7-5)$$

La densité de courant cathodique est exprimée comme :

$$J_c = J_c^{ref} \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right)^{\beta_3} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_c \nu_{e-} F \eta_c}{RT} \right) - \exp\left(\frac{\alpha_a \nu_{e-} F \eta_c}{RT} \right) \right] \quad (7-6)$$

ν_{e-} coefficient stoechiométrique de la réaction considérée pour les nombres d'électrons impliqués.

P_0 pression standard (1 atm) et $P_{H_2,0}^0$ pression de vapeur d'eau [atm]

J_a, J_c densité de courant de l'anode et de la cathode, respectivement [A/m²]

α_a, α_c coefficients de transfert de charge pour l'anode et la cathode, respectivement

η_a, η_c surtension anodique et cathodique respectivement [V]

J_a^{ref}, J_c^{ref} densité de courant d'échange à l'état de référence pour l'anode et la cathode respectivement [A/m²], exprimées selon une équations de type Arrhenius [22]:

$$J_a^{ref} = J_{a,0}^{ref} \exp\left[-\frac{E_{A,a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (7-7)$$

$$J_c^{ref} = J_{c,0}^{ref} \exp\left[-\frac{E_{A,c}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (7-8)$$

T_0 température de référence [K]

$E_{A,a}, E_{A,c}$ énergie d'activation anodique et cathodique respectivement [J/mol]

$J_{a,0}^{ref}, J_{c,0}^{ref}$ densité de courant d'échange anodique et cathodique à l'état de référence T_0

7.3 Simplification des équations de Butler – Volmer

- Les paramètres $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, sont déterminés empiriquement. Dans une première étape, l'effet de la pression sur l'efficacité du SPE n'est pas considéré, le processus de l'électrolyse est sous la pression atmosphérique, ainsi nous pouvons choisir $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ [22] [23].
- Les valeurs α_a et α_c peuvent varier entre 0 et 1, mais pour les métaux elles prennent les valeurs d'environ 0.5. Une valeur de 0.5 signifie que le complexe activé est exactement à mi-chemin entre les réactifs et les

produits sur la coordonnée de la réaction, la structure reflète les réactifs et les produits équitablement.

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

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

A partir de (7-5) (7-6) (7-7) et (7-8) avec les simplifications :

A l'anode

$$\eta_a = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_a}{2J_a^{ref}} \right) \quad (7-9)$$

A la cathode

$$\eta_c = -\frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_c}{2J_c^{ref}} \right) \quad (7-10)$$

7.4 Tension aux bornes de la cellule d'électrolyse (SPE)

La cellule d'électrolyse peut être modélisée par un circuit électrique équivalent, Figure 7-2, le potentiel global appliqué aux bornes de la cellule se compose du potentiel de Nernst et des surtensions côté anode et côté cathode et la résistance de la membrane, [16].

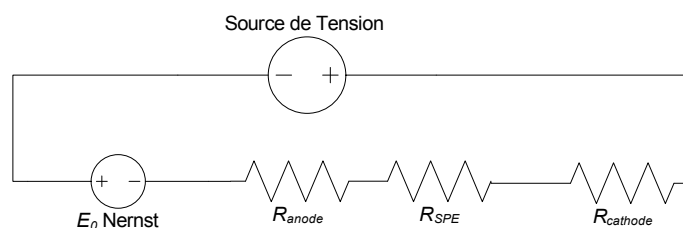


Figure 7-2 : Circuit électrique équivalent pour l'électrolyse de l'eau, SPE, R_{anode} = résistance de l'anode, $R_{cathode}$ = résistance de la cathode, R_{SPE} = résistance de la membrane.

7.5 Description du modèle électrochimique

Le processus considéré est assumé aux conditions équilibres, ainsi la densité de courant globale qui circule par les différentes résistances, en série, est identique. Nous pouvons écrire :

$$J_a = J_c = J \quad (7-11)$$

$$J = -\sigma_{PEM} \frac{d\phi}{dx} \quad (7-12)$$

σ_{PEM} conductivité ionique de la membrane Nafion [S/m]

ϕ potentiel électrique de la membrane [V]

x direction linéaire le long de la cellule d'électrolyse à partir de l'anode [m]

La tension du circuit équivalent ou la tension requise pour l'électrolyse, E_{SPE} , est exprimée comme la somme de la tension aux bornes des différents éléments qui composent le circuit équivalent de la Figure 7-2. La tension d'équilibre SPE est équivalente à la tension d'équilibre de la PEMFC (qui sera défini ultérieurement)

$$E_0 = E_{rév}$$

$$E_{SPE} = E_{rév} + \eta_a - \eta_c + \eta_{SPE} \quad (7-13)$$

7.5.1 Surtension ohmique à travers la membrane

La membrane polymère solide de type Nafion expose une résistance au mouvement des protons, c'est la cause principale de l'apparition de la surtension ohmique à travers la membrane. La conductivité ionique de la membrane Nafion sera présentée en détail au chapitre de la modélisation de la pile à combustible puisque il s'agit de la même membrane, toutefois la corrélation de Neubrand citée par Ramousse [34] est utilisée. La conductivité ionique est corrélée empiriquement en fonction de la température et de la teneur en eau :

$$\sigma_{PEM} [S/m] = \exp\left[-E_{A,m} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353}\right)\right] (0.0013 \cdot \lambda^3(x) + 0.0298\lambda^2(x) + 0.2658\lambda(x)) \quad (7-14)$$

$$E_{A,m} = 1183 + 2640 \exp(-0.6\lambda(x)) \quad (7-15)$$

λ teneur en eau dans le cas de la membrane de Nafion,

$E_{A,m}$ énergie d'activation de la membrane [J/mol]

La teneur en eau λ peut être exprimée linéairement par l'équation empirique suivante [34] :

$$\lambda(x) = \lambda_c + (\lambda_a - \lambda_c) \frac{x}{L_{PEM}} \quad (7-16)$$

L_{PEM} épaisseur de membrane PEM [m]

λ_a, λ_c teneurs en eau à l'interface l'anode membrane et à l'interface de cathode membrane respectivement.

7.5.2 Résistance ohmique globale

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance du câblage et à la résistance des imperfections aux niveaux des électrodes. La perte ohmique, dans le cas de la SPE est approximativement linéaire après que les pertes d'activation s'égalisent et avant que les pertes de concentration ne devienne significatif [32]. La perte ohmique du SPE est légèrement non linéaire et variable due aux caractéristiques de la conduction électrique à différentes conditions. Dans la plupart des cas, la surtension ohmique est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_{PEM} [Volt] = JR_{SPE} = J \int_0^{L_{PEM}} \frac{1}{\sigma_{PEM}(x)} dx \quad (7-17)$$

Combinant les différents termes associés aux surtensions de la cellule d'électrolyse nous pouvons exprimer la tension globale :

$$E_{SPE} = N_{cell,SPE} \left[E_{rev} + \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_a}{2J_a^{ref}} \right) + \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_c}{2J_c^{ref}} \right) + J(R_{PEMs}) \right] \quad (7-18)$$

$N_{cell,SPE}$ nombre de cellules en série de l'électrolyseur

E_{SPE} tension globale de l'électrolyseur [V]

D'ici nous pouvons évaluer la densité de puissance (électrolyse de l'eau SPE) définie comme le produit de la tension de la cellule SPE et la densité de courant

$$P_{SPE} = J \cdot E_{SPE} \quad (7-19)$$

7.6 Validation du modèle de la SPE

Le modèle électrochimique précédent est employé pour simuler la tension de la cellule d'électrolyse de l'eau par membrane Nafion. Les valeurs numériques sont comparées aux données expérimentales publiées dans la littérature, Tableau 7-1.

Les paramètres édités expérimentaux sont fournis au Tableau 7-1 et Tableau 7-2

Tableau 7-1 : Paramètres utilisés pour la modélisation de l'électrolyse de l'eau à base d'une membrane Nafion, anode et cathode en Platine, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16]

Parameters	Values	Dimension
J_a^{ref}, Pt électrode en platine	$10^{-12} - 10^{-9}$	A cm^{-2}
$J_a^{ref}, Pt - Ir$ électrode en platine iridium	10^{-7}	A cm^{-2}
J_c^{ref}, Pt électrode en platine	$10^{-4} - 10^{-3}$	A cm^{-2}
L_{PEM}	178	μm

Note : Les densités de courant d'échange sont basées sur la surface active, les teneurs en eau : anode membrane et cathode membrane sont prises de Ni et al. [29].

Tableau 7-2 : Paramètres utilisés pour la modélisation de l'électrolyse de l'eau à base d'une membrane Nafion, anode et cathode en Pt, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Paramètres	Valeurs	Dimension	Référence
p_{O_2}	1	atm	[29]
p_{H_2}	1	atm	[29]
$E_{A,a}$	76	kJ mol^{-1}	[23] [29]
$E_{A,c}$	18	kJ mol^{-1}	[23] [29]
λ_a	14		[29]
λ_c	10		[29]

Pour comparer les valeurs expérimentales au modèle théorique nous adoptons les paramètres suivants :

- Membrane de type Nafion 117, d'épaisseur $L_{PEM} = 50\text{ }\mu\text{m}$, avec la teneur en eau donnée par le Tableau 7-2
- La température $T = 353\text{ K}$, $p = 1\text{ atm}$
- Le catalyseur est basé sur du platine, avec les valeurs suivantes des densités de courant d'échange à l'état de référence $J_a^{ref} = 1.0 \times 10^{-5}\text{ Am}^{-2}$, $J_c^{ref} = 10\text{ Am}^{-2}$ [29]

Nous comparons des données des surtensions puis les données de la tension globale avec les données expérimentales, pour montrer comment le modèle se comporte en simulant la surtension et la tension globale.

Pour la surtension anodique, Figure 7-3, le modèle corrobore les données expérimentales issues de Ju [23], (anode en Pt-IrO₂). L'écart type = 0.04667 et le coefficient de régression = 0.9540, ce qui indiquent l'exactitude du modèle.

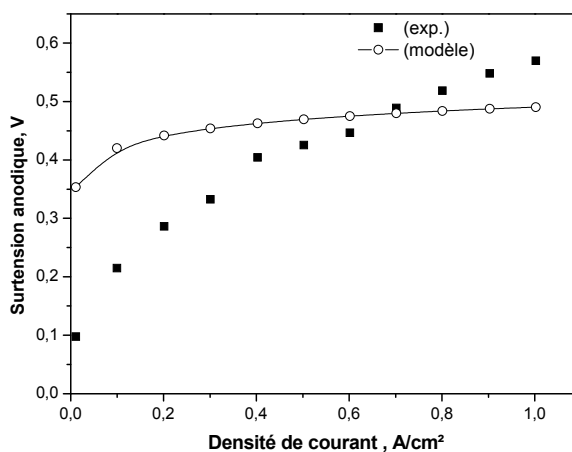


Figure 7-3 : Surtension anodique, comparaison entre le modèle théorique et les données expérimentales.

Pour la surtension cathodique, Figure 7-4, le modèle corrobore les données expérimentales issues de Ju [23], (cathode en Pt). L'écart type = 0.01266 et le coefficient de régression = 0.97834, ce qui indique l'exactitude du modèle.

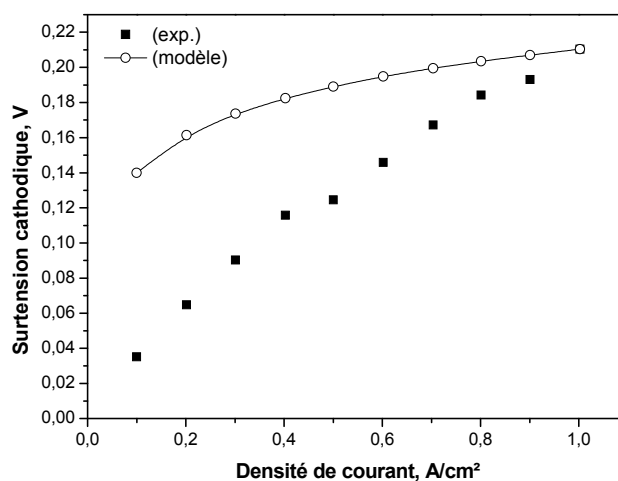


Figure 7-4 : Surtension cathodique, comparaison entre le modèle théorique et les données expérimentales.

Pour la surtension ohmique, Figure 7-5, le modèle corrobore les données expérimentales issues de Ni et al. [29]. Nous présentons la comparaison avec le modèle employé par Choi et al. [16]. L'écart type = 0.00592 et le coefficient de régression = 0.99266, ceci indique l'exactitude du modèle.

Nous avons noté que le modèle employé par Ni et al. [29] est plus précis que celui employé par Choi [16], le modèle employé par Choi ne tient pas compte de l'épaisseur de la membrane.

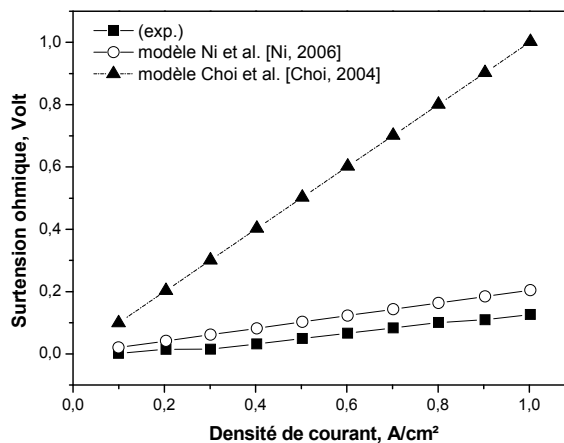


Figure 7-5 : Comparaison entre le modèle de la surtension ohmique avec les données expérimentales.

Pour la tension globale de la cellule d'électrolyse, les résultats de la comparaison entre les données expérimentales et simulées sont représentés Figure 7-6. L'écart type = 0.00496 et le coefficient de régression = 0.99873. Nous avons noté que les données simulées sont bien corrélées avec les résultats expérimentaux, ceci indique que le modèle est fidèle au phénomène d'électrolyse de l'eau, la déviation dépend des hypothèses admises.

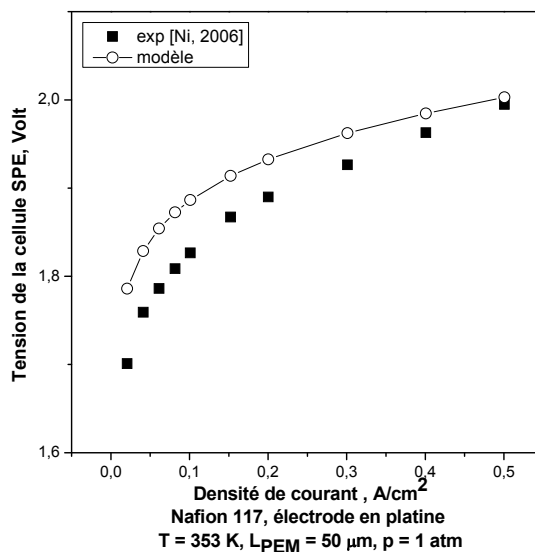


Figure 7-6 : Tension d'électrolyse théorique et expérimentale

7.7 Analyse paramétrique

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

Sauf indiqué, la membrane utilisé est de type Nafion 117 à $T = 353 \text{ K}$ à la pression de 1 atm et électrode en platine.

7.7.1 Effet de l'épaisseur de la membrane

Nous avons choisi les paramètres suivants pour étudier l'effet de l'épaisseur de membrane :

- Le domaine de variation de l'épaisseur de la membrane Nafion est entre $[50 \mu\text{m}, 178 \mu\text{m}]$
- Les teneurs en eau à l'interface anode-membrane et à l'interface de cathode-membrane respectivement sont considérés comme constantes, Tableau 7-2.
- Le matériau utilisé pour les deux électrodes est basé sur du platine
- $T = 353 \text{ K}$, $J_a^{ref} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2}$, $J_c^{ref} = 10 \text{ Am}^{-2}$

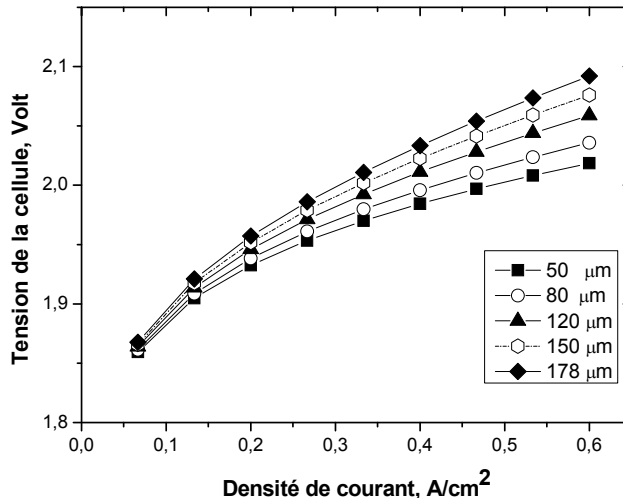


Figure 7-7 : L'effet de l'épaisseur de la membrane sur la tension de cellule d'électrolyse de l'eau de SPE.

Le résultat obtenu, Figure 7-7, indique que pour la densité de courant inférieur à 0.1 A/cm^2 , l'épaisseur de la membrane ne contribue pas significativement sur la tension de la cellule, au delà de la valeur 0.1 A/cm^2 l'augmentation de l'épaisseur de la membrane engendre une augmentation de la

tension de la cellule, résultat attendu puisque la diminution de la résistance au courant ionique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, une membrane mince exhibe plus de résistance qu'une membrane épaisse.

7.7.2 Effet de la densité de courant d'échange

La densité de courant d'échange introduite par le biais de l'équation de Butler-Volmer a un grand impact sur les surtensions et par conséquent la tension de la cellule SPE. L'analyse de l'effet de la densité de courant d'échange sur la tension de cellule s'effectue de la même manière que pour l'étude de l'effet de l'épaisseur.

Nous avons choisi les paramètres suivants pour étudier l'effet de la densité de courant d'échange :

- La température est maintenue à $T = 353$ K, le matériau catalytique utilisé pour les électrodes est basé sur du platine.
- Les teneurs en eau à l'interface anode membrane et à l'interface de cathode membrane respectivement sont considérés comme constantes, Table 7-2.
- L'épaisseur de la membrane est maintenue à $50 \mu\text{m}$
- La gamme des densités de courant d'échange est fournie au Tableau 7-1.
- Pour l'effet de la densité de courant d'échange anodique, nous choisissons $J_c^{ref} = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$
- Pour l'effet de la densité de courant d'échange cathodique, nous choisissons $J_a^{ref} = 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$

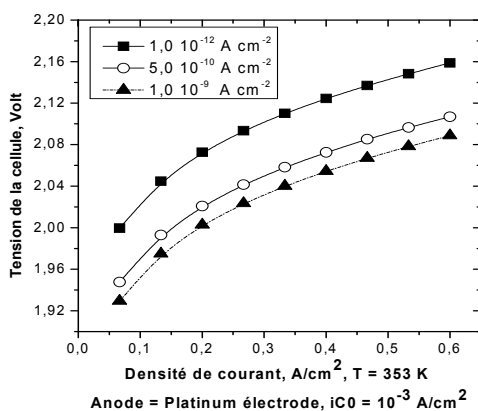


Figure 7-8 : Effet du courant d'échange anodique sur la tension d'électrolyse SPE

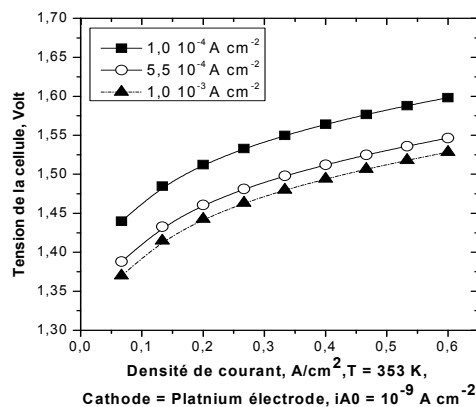


Figure 7-9 : Effet du courant d'échange cathodique sur la tension d'électrolyse SPE

Suivant les résultats obtenus, Figure 7-8 et Figure 7-9, l'augmentation des courants d'échange provoque l'abaissement de la tension de la cellule d'électrolyse. Il faut observer que la réaction de réduction cathodique est relativement rapide comparée à la réaction d'oxydation anodique, ainsi le courant d'échange anodique a un impact additionnel sur la tension globale (activité d'électrode et la réaction cinétique). Nous concluons que la variation de la tension de la cellule d'électrolyse est principalement attribuée à la cinétique lente de la dissociation de l'eau [16].

7.8 Performance de l'électrolyseur à membrane solide

Une relation convenue n'existe pas pour l'efficacité de l'électrolyseur (SPE), on trouve une définition universelle en terme d'efficacité énergétique liée à la tension minimale selon l'équation [39] :

$$eff_{SPE} = \frac{E_{rév} + \frac{T\Delta S}{v_{e^-} \cdot F}}{E_{SPE}} \quad (7-20)$$

La définition la plus aboutie pour l'efficacité de l'électrolyseur a été proposée par Ni [30] :

$$e_{ffSPE} = \frac{\Delta H_C \cdot \dot{N}_{H_2, out} \cdot S_{cell}}{Q_{électrique} + Q_{chaleur, SPE} + Q_{chaleur, H_2O}} \quad (7-21)$$

ΔH_C pouvoir calorifique supérieur (PCS) = -285.84 kJ/mol [19].

L'apport en énergie électrique, $Q_{électrique}$ [W] est défini comme suite :

$$Q_{électrique} = N_{cell} \cdot J \cdot E_{SPE} \cdot S_{cell} \quad (7-22)$$

Les irréversibilités causées par les surtensions engendrent une quantité de chaleur liée à la variation d'entropie modélisée Q_η [W], par Ni et al. [29] selon la formule suivante

$$Q_\eta = 2F(\eta_a - \eta_c + \eta_{SPE}) \quad (7-23)$$

Pour $Q_\eta \geq T\Delta S$ la chaleur générée par l'effet des surtensions est égale ou supérieur à la quantité de chaleur requise pour l'électrolyse de l'eau, un apport extérieur de chaleur n'est pas nécessaire $\Rightarrow Q_{chaleur, SPE} = 0$.

Pour $Q_\eta < T\Delta S$ la chaleur générée par l'effet des surtensions est inférieur à la quantité de chaleur requise pour l'électrolyse de l'eau, un apport extérieur de chaleur est nécessaire \Rightarrow

$$Q_{chaleur, SPE} = [T \Delta S - Q_\eta] \dot{N}_{H_2O} = \frac{N_{cell} S_{cell} J}{2F} [T \Delta S - Q_\eta] \quad (7-24)$$

Dans le cas où l'utilisation d'un échangeur de chaleur est requise pour le préchauffage de l'eau, l'eau d'appoint ou de l'eau de recyclage à la sortie de l'électrolyseur, le terme $Q_{chaleur, H_2O}$ est inclus dans le calcul de l'efficacité de l'électrolyseur.

$$Q_{chaleur, H_2O} = \frac{N_{cell} \cdot J \cdot S_{cell}}{2F} \Delta H_{H_2O}(298.15 \rightarrow T) \quad (7-25)$$

$\Delta H_{H_2O}(298.15 \rightarrow T)$ variation d'enthalpie de l'eau de 298.15 K vers la température T .

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

Les paramètres de fonctionnement de l'électrolyseur sont la température et la pression, leur influence est déterminante sur l'efficacité de l'électrolyseur, pour la température nous avons choisit l'intervalle entre 25°C à 80°C et pour la pression nous avons choisit l'intervalle de 1 atm à 3 atm.

Effet de la pression d'entrée de l'eau sur l'efficacité de l'électrolyseur

La Figure 7-10 traduit la variation de l'efficacité de l'électrolyseur en fonction de la variation de la pression d'entrée de l'eau pour 1 atm, 3 atm et 5 atm. On observe que l'efficacité augmente avec l'augmentation de la pression

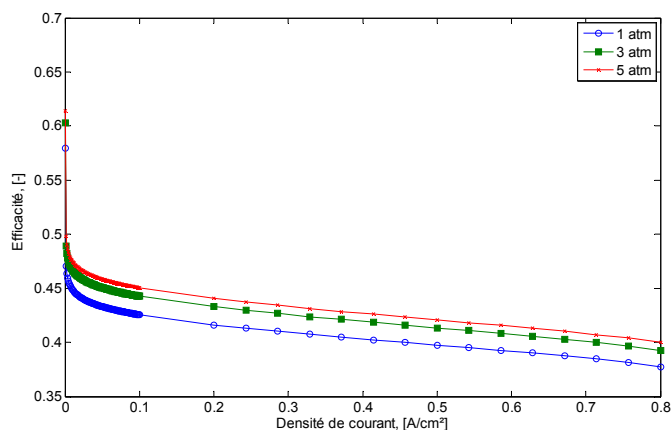


Figure 7-10 : Effet de la variation de la pression d'entrée de l'eau sur l'efficacité de l'électrolyseur.

Effet de la température sur l'efficacité de l'électrolyseur

La Figure 7-11 traduit la variation de l'efficacité de l'électrolyseur en fonction de la variation de la température d'électrolyse pour 25°C 50°C et 80°C.

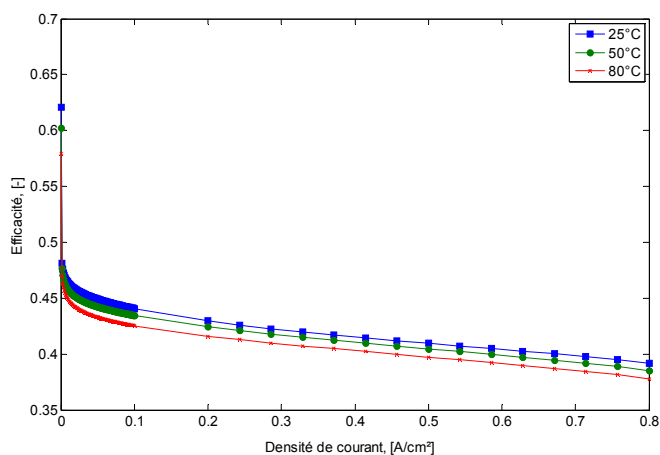


Figure 7-11 : Effet de la variation de la température sur l'efficacité de l'électrolyseur.

On observe une augmentation de l'efficacité avec la diminution de la température.

Nous déduisons qu'il est judicieux d'effectuer l'électrolyse de l'eau à des niveaux de pressions élevées et pour des températures faibles, pour rester dans une gamme d'efficacité énergétique satisfaisante.

7.9 Implémentation en régime dynamique du modèle de l'électrolyse de l'eau (SPE) dans l'environnement Matlab / Simulink

Une démarche de modélisation est introduite dans cette partie pour la simulation du fonctionnement de l'électrolyse SPE en mode transitoire. L'équation adoptée pour la SPE est celle de la tension E_{SPE} , ainsi la tâche est facilitée en réutilisant les équations développées pour la SPE implémentées directement dans l'environnement Matlab/Simulink [91]. L'intérêt réside dans la possibilité d'analyse du système d'électrolyse en mode transitoire.

Dans le cas de l'électrolyse, le paramètre d'entrée est la quantité d'eau introduite et le paramètre de sortie est la quantité d'hydrogène. La pression d'hydrogène et la pression de l'oxygène sont corrélées par rapport à la quantité d'eau débitée. Pour le bloc Simulink [91] développé pour la SPE nous avons adopté la démarche suivante :

A partir de la température, de la pression et du débit d'eau d'entrée on calcule la composition et la pression partielle de l'eau :

- $P_{H_2O, in}$ et $T \Rightarrow p_{eau}^{sat} \Rightarrow x_{H_2O, in} = \frac{p_{eau}^{sat}}{P_{H_2O, in}}$
- $(F_{H_2O})_{in}$, et le courant $I \Rightarrow p_{H_2O}(s) = \frac{(F_{H_2O, in} + 2K_r I)}{K_{H_2O} (1 + \tau_{H_2O} \cdot s)}$ (dans le domaine de Laplace) $\Rightarrow p_{H_2O}(t)$ (dans le domaine temporel)
- $T, p_{eau}^{sat}, x_{H_2O, in} \Rightarrow pH_2$ et pO_2
- Calcul de la tension réversible de Nernst en fonction de la pression partielle de l'eau

7.9.1 Résultats de la simulation

Nous envisageons d'intégrer les modèles dans une application en temps réel, nous ajoutons ainsi une analyse partielle du comportement des éléments modélisés par les schémas bloc Simulink [91], Figure 7-12, 7-13.

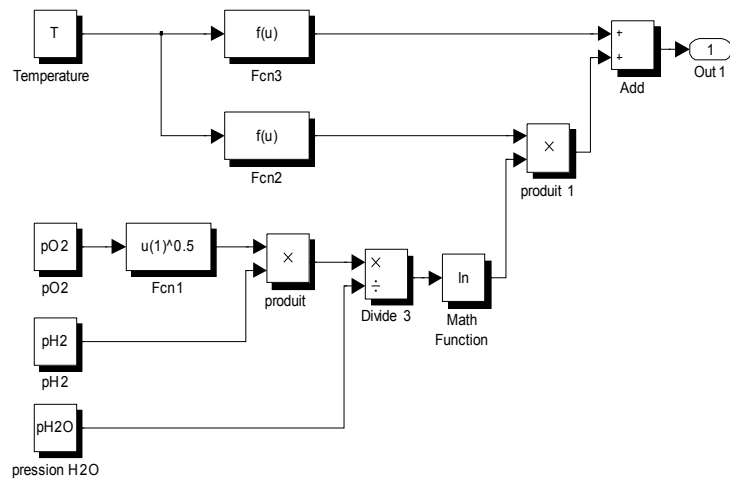


Figure 7-12 : Schéma bloc Simulink de l'équation de Nernst.

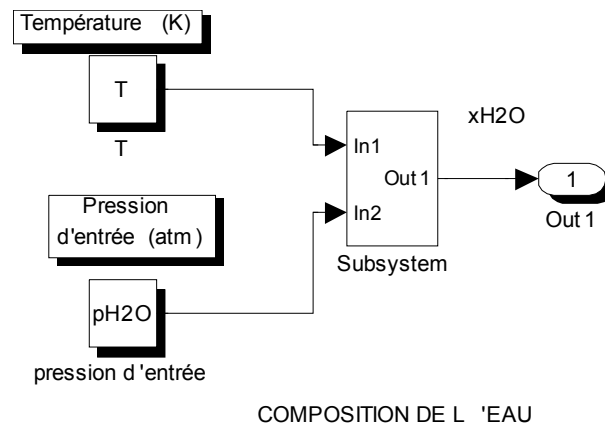


Figure 7-13 : Schéma bloc Simulink de la composition de l'eau.

Variation de la composition de l'eau

Le comportement de la composition de l'eau en fonction d'une variation de la pression et de la température est illustrée ci-dessous, pour la variation de la pression on choisit une variation de type échelon de 1 atm à 3 atm, et pour la température une variation de type rampe avec une pente de 10 °C., Figure 7-14, Figure 7-15.

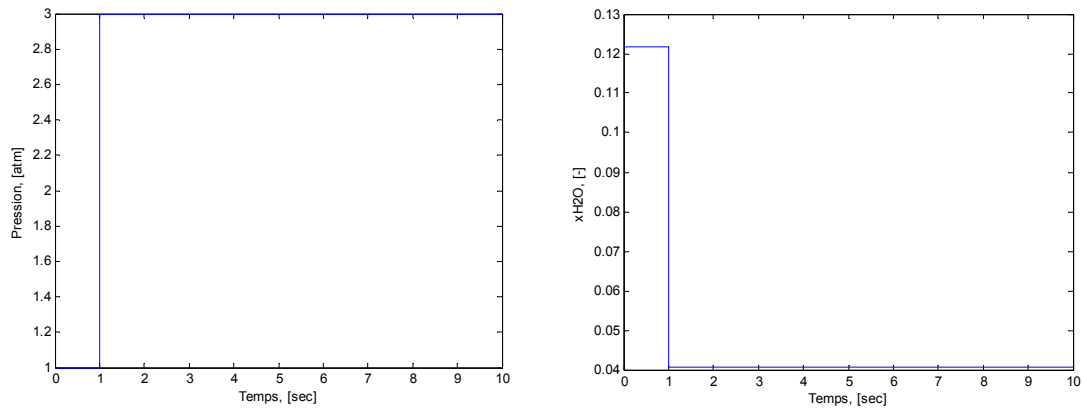


Figure 7-14 : Variation de la composition de l'eau en fonction d'une variation échelon de la pression d'entrée, $T = 50^{\circ}\text{C}$.

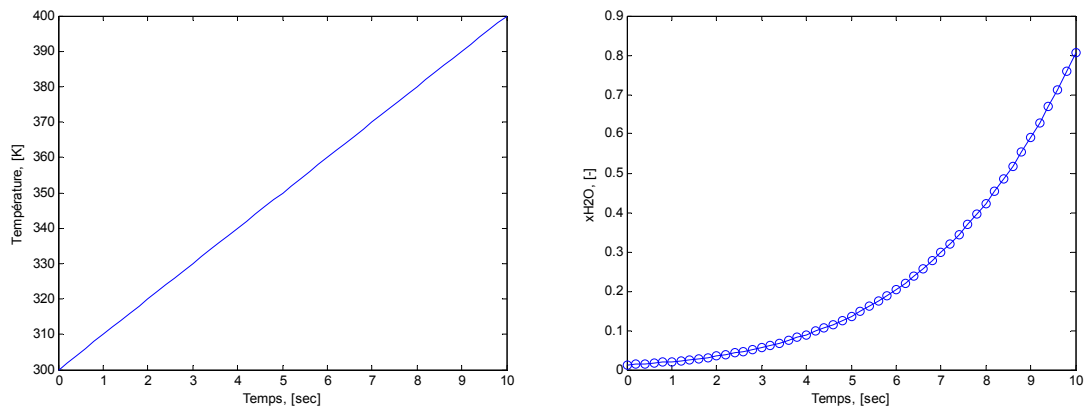


Figure 7-15 : Variation de la composition de l'eau en fonction d'une variation de type rampe de la température à la pression de 3 atm.

Effet de la variation de la pression d'oxygène

L'analyse de la variation de la pression d'oxygène s'effectue par l'étude du comportement dynamique du modèle développé, Figure 7-16.

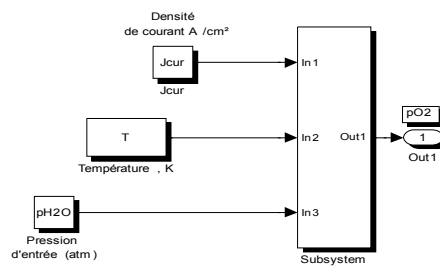


Figure 7-16 : Schéma bloc Simulink de la pression partielle d'oxygène.

Les Paramètres utilisés pour la simulation du comportement de la pression d'oxygène sont :

- Densité de courant dans l'intervalle de 0 à 1 A/cm²
- Variation de type échelon de la pression d'entrée de l'eau de 1 atm à 3 atm
- Variation de type rampe de la température de 10 K entre 300 K et 400 K

Les résultats de la simulation sont illustrés, Figure 7-17, Figure 7-18, Figure 7-19.

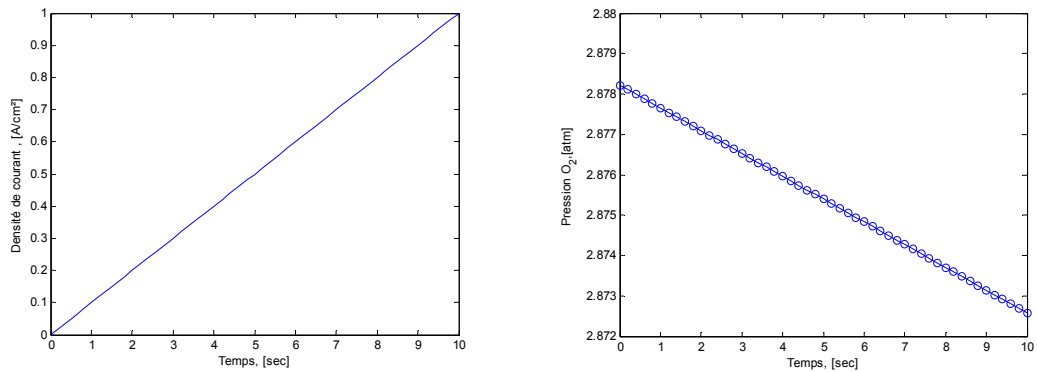


Figure 7-17 : Variation de la pression d'oxygène en fonction de la variation de la densité de courant, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ atm}$.

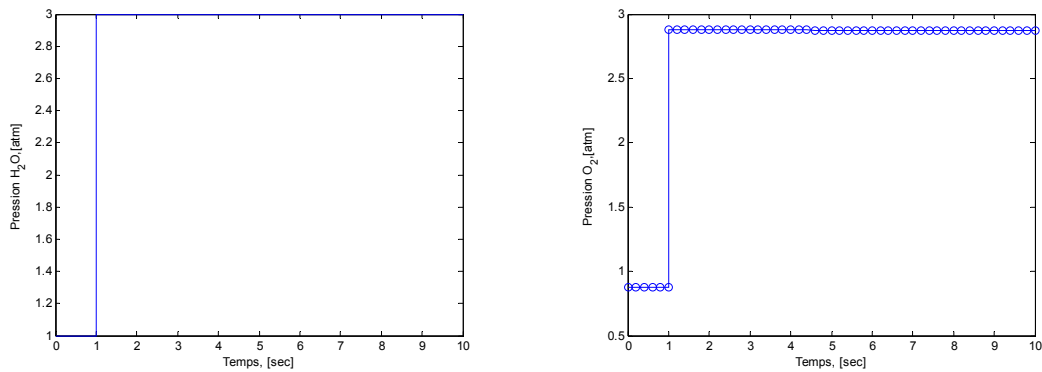


Figure 7-18 : Variation de la pression d'oxygène en fonction de la variation de type échelon de la pression d'eau, $T=50^{\circ}\text{C}$.

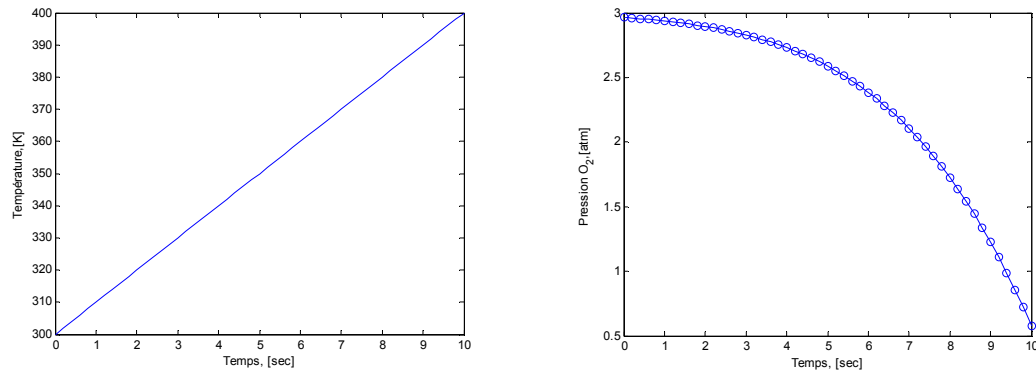


Figure 7-19 : Variation de la pression d'oxygène en fonction de la variation de type rampe de la température, $p_{H_2O} = 3 \text{ atm}$.

Effet de la variation de la pression d'hydrogène

L'analyse de la variation de la pression d'hydrogène s'effectue par l'étude du comportement dynamique du modèle développé, Figure 7-20.

Les Paramètres utilisés pour la simulation du comportement de la pression d'hydrogène sont :

- Densité de courant dans l'intervalle de 0 à 1 A/cm²
- Variation de type échelon de la pression d'entrée de l'eau de 1 atm à 3 atm
- Variation de type rampe de la température de 10 K entre 300 K et 400 K

Les résultats de la simulation sont illustrés, Figure 7-21, Figure 7-22, Figure 7-23.

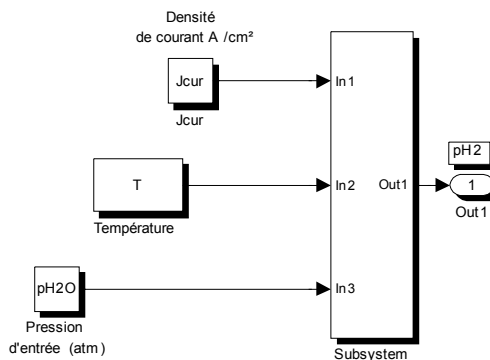


Figure 7-20 : Schéma bloc Simulink de la pression partielle de l'hydrogène.

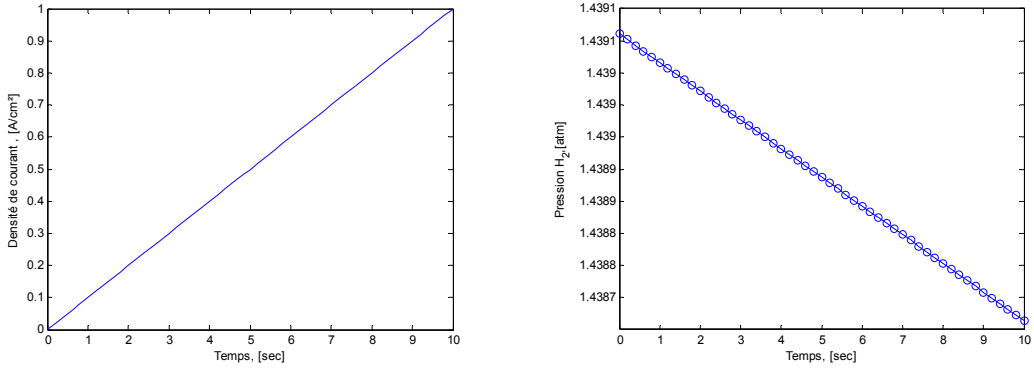


Figure 7-21 : Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la variation de la densité de courant, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $p_{H_2O} = 3 \text{ atm}$.

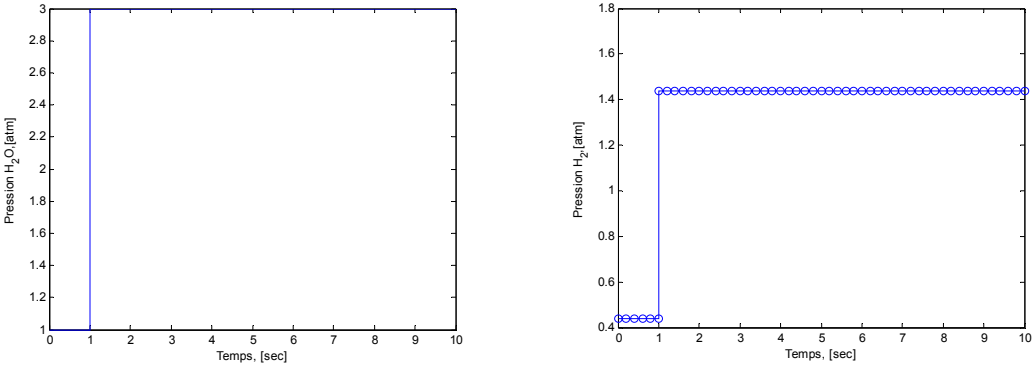


Figure 7-22 : Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la variation de type échelon de la pression d'eau, $T = 50^{\circ}\text{C}$.

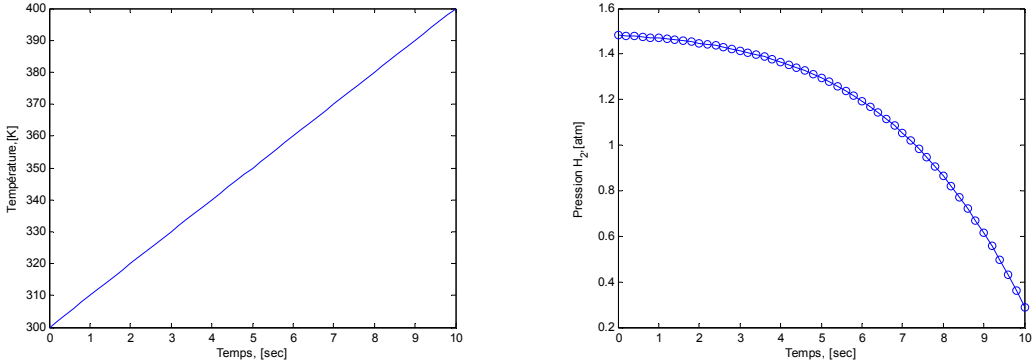


Figure 7-23 : Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la variation de type rampe de la température, $p_{H_2O} = 3 \text{ atm}$.

Effet de la variation du débit d'eau

L'analyse de la variation du débit d'eau sur la pression de sortie d'eau s'effectue par l'étude du comportement dynamique du modèle développé, Figure 7-24.

Les Paramètres utilisés pour la simulation du comportement de la pression d'eau sont :

- Variation du débit d'eau de type échelon de 0.01 mol/s à 0.03 mol/s
- Variation de type rampe du débit d'eau de 0.001 mol/s à 0.05 mol/s
- Densité de courant dans l'intervalle de 0 à 1 A/cm²
- Surface de la cellule de 5 cm²
- Nombre de cellule en stack $N_{cell} = 10$

Les résultats de la simulation sont illustrés, Figure 7-25, Figure 7-26.

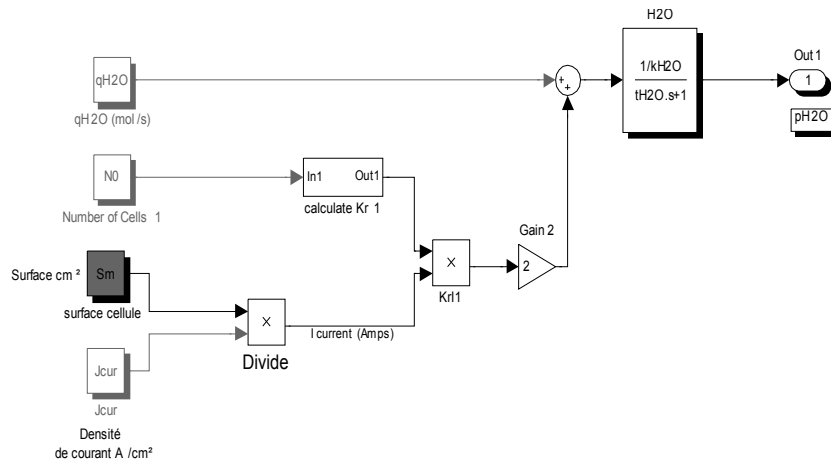


Figure 7-24 : Schéma bloc Simulink de la pression partielle de l'eau.

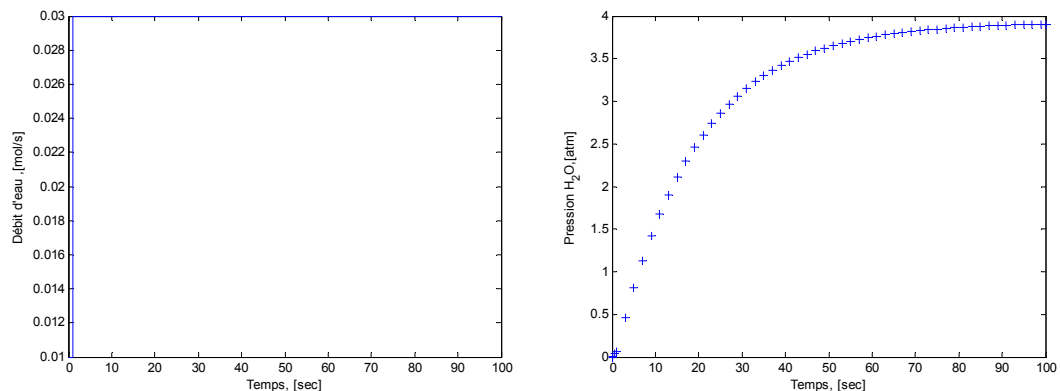


Figure 7-25 : Variation de la pression d'eau en fonction de la variation de type échelon du débit d'eau, $S_{cell} = 5 \text{ cm}^2$, $N_{cell} = 10$

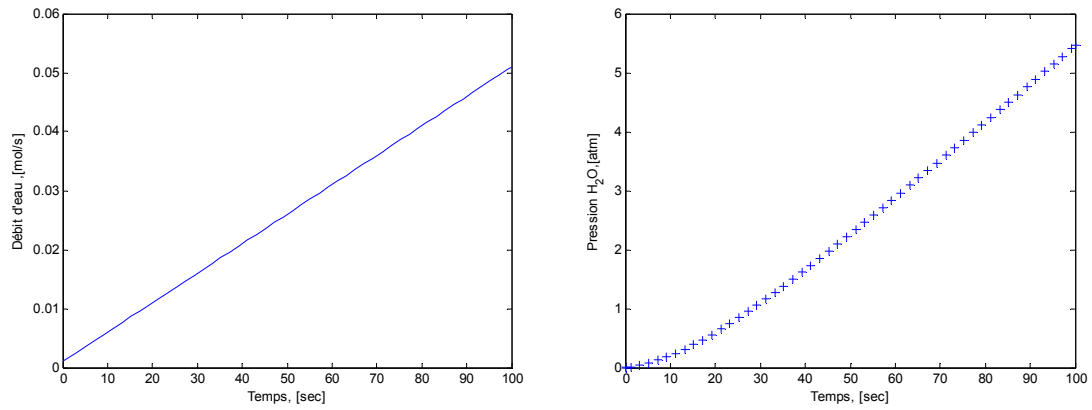


Figure 7-26 : Variation de la pression d'eau en fonction de la variation de type rampe du débit d'eau, $S_{cell} = 5 \text{ cm}^2$, $N_{cell} = 10$.

Par assemblage des différents éléments du modèle de l'électrolyseur par membrane Nafion, nous aboutissons à un schéma bloc global Simulink [91], Figure 7-27.

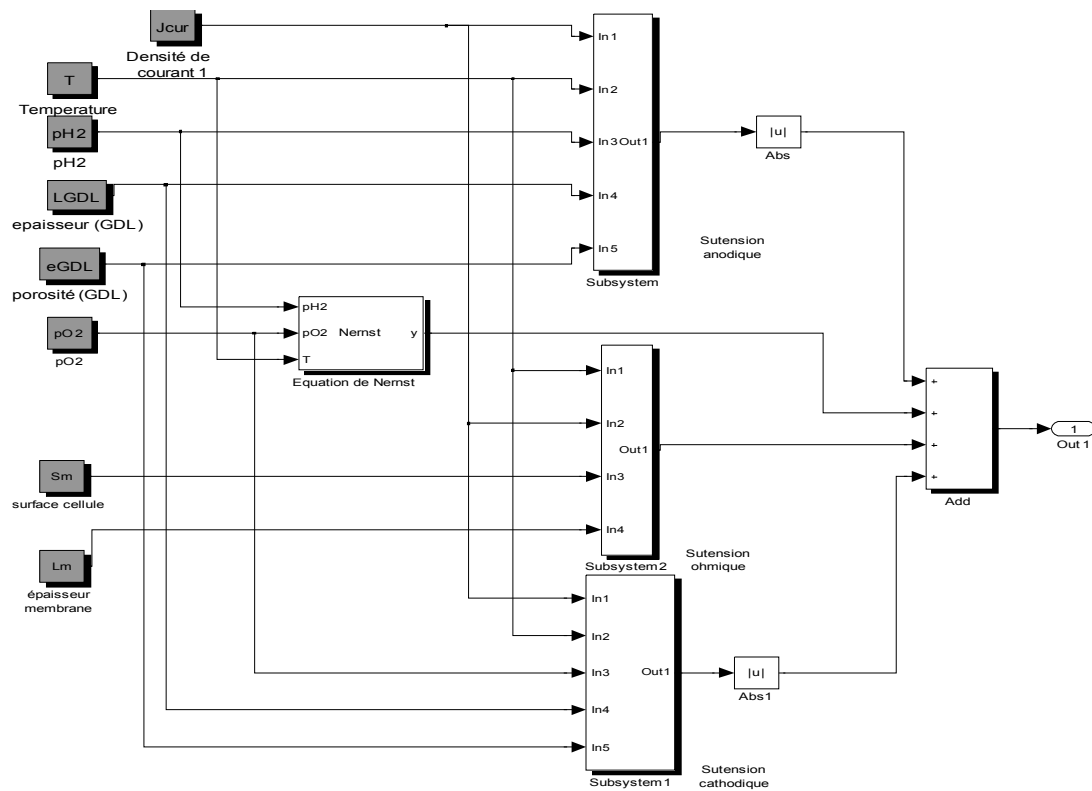


Figure 7-27 : Schéma bloc Simulink du modèle de l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide (Nafion).

CHAPITRE 8

ESTIMATION DE LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ÉLECTROLYSE DE L'EAU À BASE D'UNE MEMBRANE POLYMÈRE SOLIDE

Dans ce chapitre, nous présentons les calculs expliquant les deux manières de produire l'hydrogène, à la fois à pression atmosphérique et à haute pression.

L'hydrogène à basse ou à haute pression peut être produit en utilisant un compresseur, à la sortie de l'électrolyseur Figure 8-1, et ainsi comprimer l'hydrogène de la pression atmosphérique à une pression plus élevée, ou à l'aide d'une pompe, à l'entrée de l'électrolyseur, Figure 8-2, pour délivrer l'eau sous pression. Selon Onda [31], l'utilisation d'une pompe nécessite moins de puissance électrique que l'utilisation d'un compresseur, en fait, la tendance actuelle dans l'industrie est l'utilisation d'électrolyseurs fortement pressurisés pour éliminer les compresseurs mécaniques conventionnels afin d'améliorer l'efficacité énergétique.

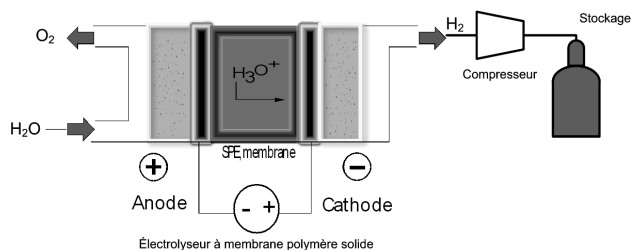


Figure 8-1 : Hydrogène à haute pression via le système de compression.

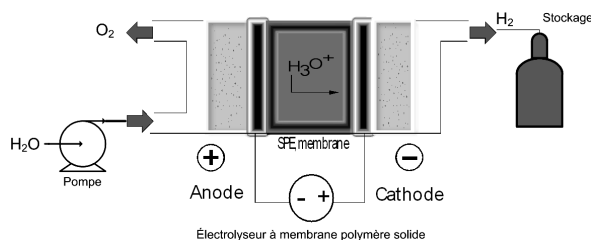


Figure 8-2 : Hydrogène à haute pression via le système de pompe à eau.

8.1 Production d'hydrogène

8.1.1 Estimation du taux de production d'hydrogène

La quantité d'hydrogène produite par un électrolyseur est proportionnelle au courant et au rendement Faradique, selon la loi de Faraday :

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{N_{cell} \cdot S_{cell} \cdot J}{2F} \cdot \eta_{F,SPE} \quad (8-1)$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2} = 2\dot{n}_{O_2} \quad (8-2)$$

\dot{n}_{H_2} quantité d'hydrogène produite [mol/s]

\dot{n}_{O_2} quantité d'oxygène produite [mol/s]

\dot{n}_{H_2O} quantité d'eau consommée [mol/s]

Le terme $\eta_{F,SPE}$ est le rendement Faradique de l'électrolyseur, c'est le rapport entre le nombre d'électrons théorique nécessaire pour produire une certaine quantité d'hydrogène et le nombre d'électrons générés par le courant électrique [33]. Le rendement faradique rend compte du fait qu'une partie de l'énergie requise pour la dissociation des molécules d'eau n'est pas totalement utilisée.

Une équation empirique est utilisée pour traduire la variation du rendement Faradique en fonction de la densité de courant et la température [38] :

$$\eta_{F,SPE} = a_1 \exp \left[\frac{a_2 + a_3 T + a_4 T^2}{J} + \frac{a_5 + a_6 T + a_7 T^2}{J^2} \right] \quad (8-3)$$

Les paramètres de l'équation utilisés sont comme suite :

a_1	99.5	%
a_2	-9.5788	[m ² /Amp]
a_3	-0.0555	[m ² /(Amp °C)]
a_4	0	-
a_5	1502.7083	[m ⁴ /Amp]
a_6	-70.8005	[m ⁴ /(Amp °C)]
a_7	0	-

Il est facile de traduire graphiquement l'influence de la densité de courant et la température sur le courant Faradique, Figure 8-3.

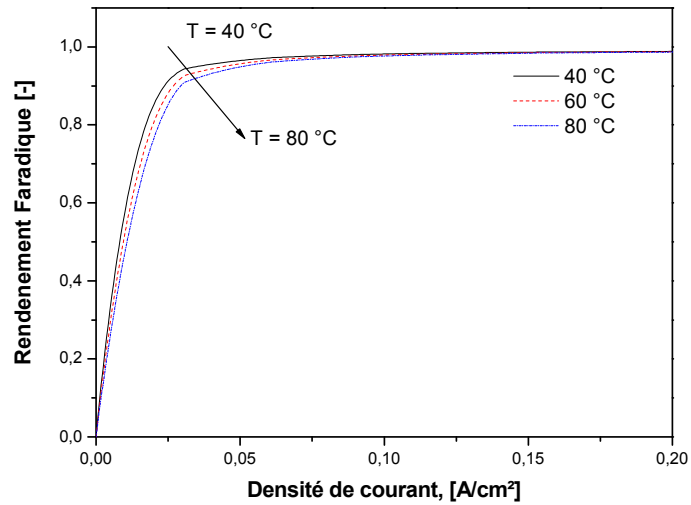


Figure 8-3 : Rendement Faradique en fonction de la densité de courant et de la température.

On observe, d'après la Figure 8-3, que le rendement Faradique augmente avec la densité de courant, effet de la diminution des courants parasites, et inversement l'augmentation de la température diminue la résistance et favorise ainsi les courants parasites d'où une diminution de rendement Faradique [38].

Nous proposons un schéma bloc Simulink [91] pour l'estimation du taux de production d'hydrogène et pour le rendement Faradique.

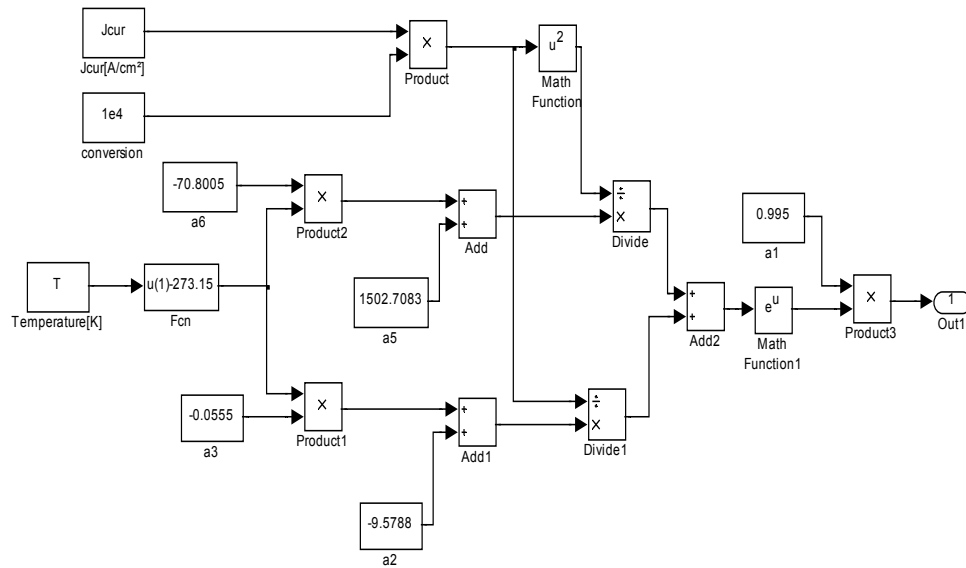


Figure 8-4 : Schéma bloc Simulink du modèle du rendement Faradique.

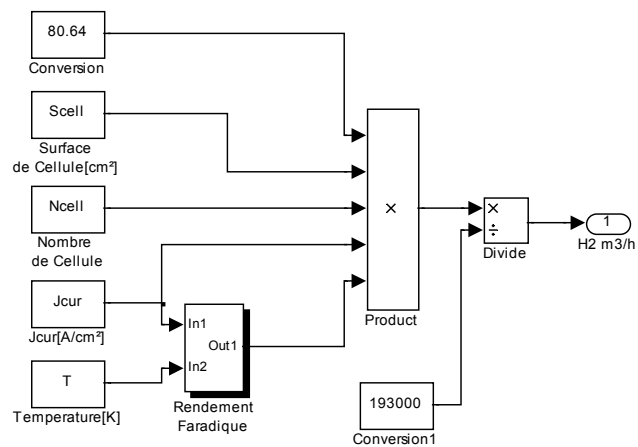


Figure 8-5 : Schéma bloc Simulink du modèle du taux de production d'hydrogène Nm^3/h .

Pour visualiser le comportement de la tension d'électrolyse, nous avons utilisé le bloc Simulink [91] du modèle d'estimation du taux production d'hydrogène pour analyser l'influence, en régime transitoire, de la densité de courant et de la température.

Effet de la variation de la densité de courant et le nombre de cellule SPE en série

La variation de la densité de courant reflète la variation de la charge, élément électrique récepteur, pour visualiser la capacité du modèle Simulink [91] à s'adapter aux variations de la densité de courant nous avons choisit un signal arbitraire, Figure 8-6, avec les caractéristiques $T = 353 \text{ K}$, $N_{cell} = 10$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$.

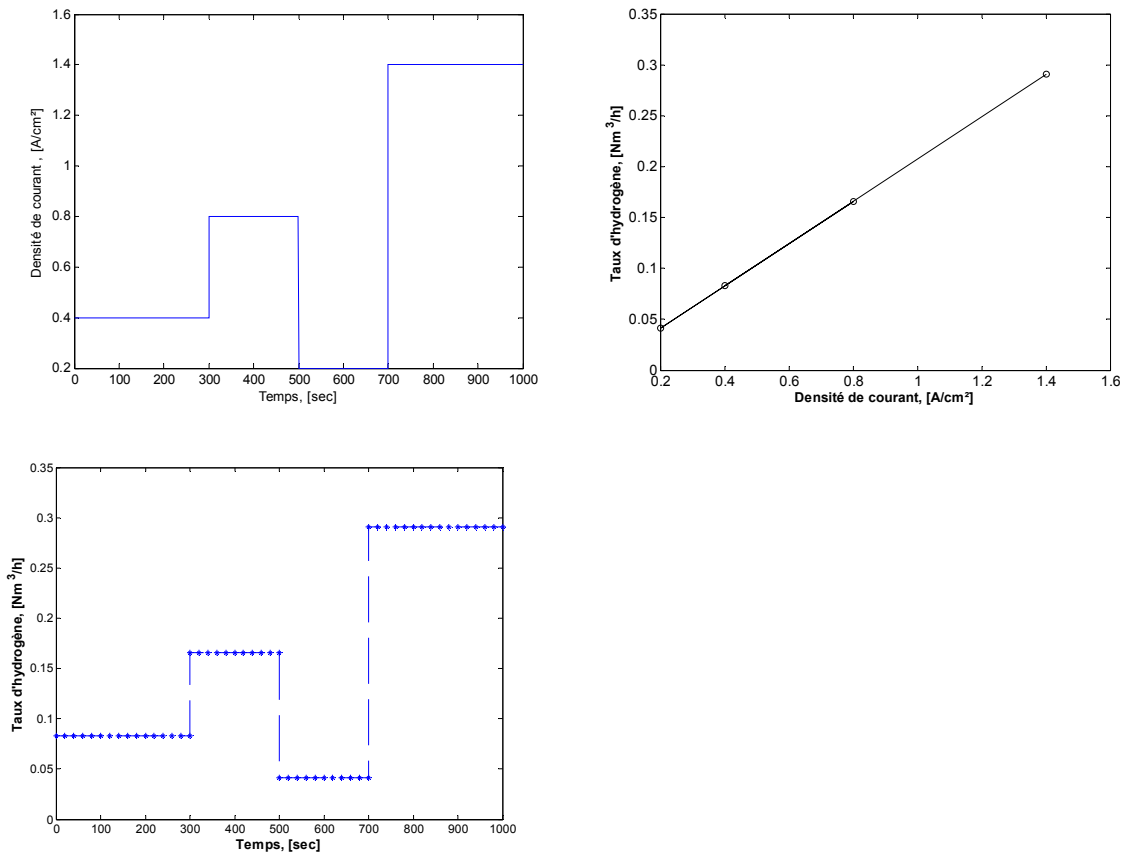


Figure 8-6 : Taux d'hydrogène en fonction d'une variation de la densité de courant, $T = 353 \text{ K}$, $N_{cell} = 10$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$

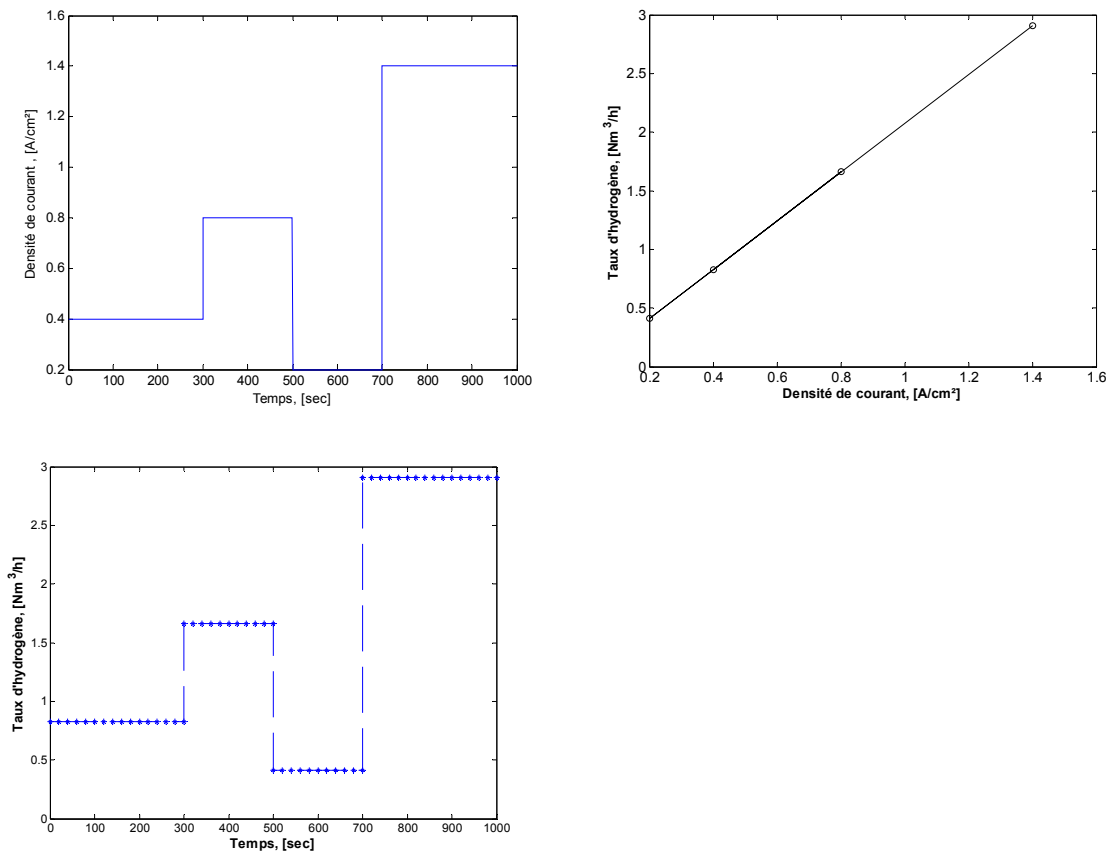


Figure 8-7 : Taux d'hydrogène en fonction d'une variation de la densité de courant, $T = 353 \text{ K}$, $N_{cell} = 100$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$

Nous avons traduit la variation du taux de production d'hydrogène en fonction de la variation de la densité de courant, avec les caractéristiques $T = 353 \text{ K}$, $N_{cell} = 100$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$, Figure 8-7 et $T = 353 \text{ K}$, $N_{cell} = 300$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$ Figure 8-8.

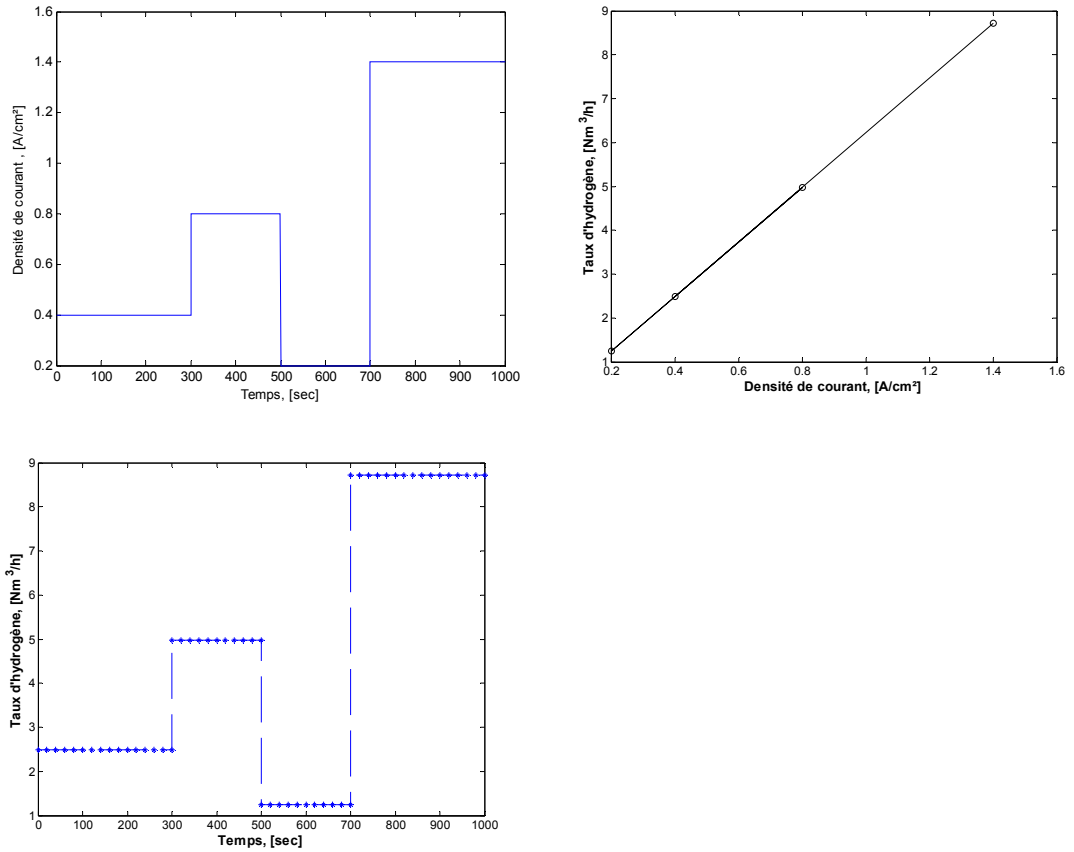


Figure 8-8 : Taux d'hydrogène en fonction d'une variation de la densité de courant, $T = 353 \text{ K}$, $N_{cell} = 300$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$

Effet de la variation de la température

Le signal choisi pour la température est de type sinusoïdal, Figure 8-9, avec $N_{cell} = 10$, $S_{cell} = 50 \text{ cm}^2$

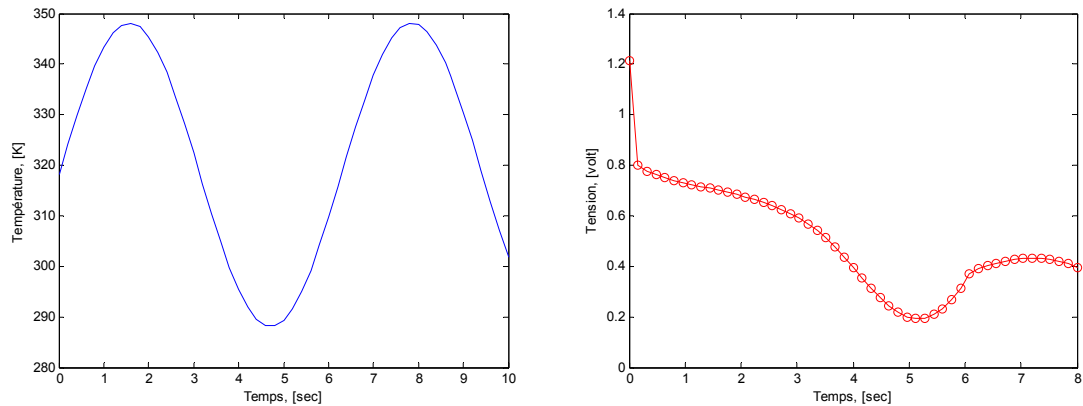


Figure 8-9 : Réponse à une variation de type sinusoïdal de la température.

8.1.2 Calcul de la puissance requise pour l'électrolyse

8.1.2.1 Cas de l'utilisation d'un compresseur à gaz

Le modèle choisit pour le compresseur est de type simple, Figure 8-10, l'entrée correspond à la température et la pression du gaz, la sortie correspond à la température, la pression et la puissance requise.

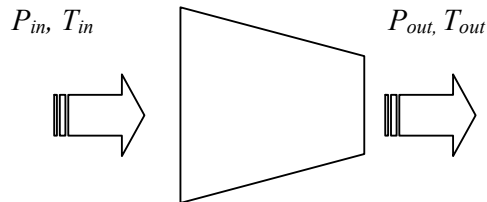


Figure 8-10 : Schéma d'un compresseur à gaz.

Les hypothèses admises pour le compresseur sont :

- La chaleur véhiculée par le compresseur est négligeable.
- L'énergie cinétique liée à l'écoulement du gaz, à l'entrée et à la sortie du compresseur, est négligeable.
- Le comportement du gaz est décrit par la loi des gaz parfaits.

De ces simplifications, la puissance requise pour le compresseur pour élever la pression du gaz de p_{in} vers $p_{out} > p_{in}$ s'écrit suivant le bilan d'enthalpie pour le gaz, dans notre cas l'hydrogène, W_{comp} [J/s] [28]:

$$W_{comp} = \dot{m}_{gaz} \cdot c_{p,gaz} \cdot \Delta T \quad (8-4)$$

\dot{m}_{gaz} débit massique du gaz, [Kg/s],

$c_{p,gaz}$ chaleur spécifique du gaz, [J/(Kg K)]

La différence de température s'écrit en fonction de l'efficacité du compresseur :

$$\Delta T = T_{out} - T_{in} = \frac{T_{in}}{\eta_{comp}} \left[\left(\frac{p_{out}}{p_{in}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (8-5)$$

p_{in} pression à l'entrée du compresseur [atm]

p_{out} pression à la sortie du compresseur [atm]

T_{in} température à l'entrée du compresseur [K]

T_{out} température à la sortie du compresseur [K]

η_{comp} efficacité du compresseur

Par l'arrangement des équations (8-4) (8-5) nous obtenons la puissance du compresseur :

$$W_{comp} = \dot{m}_{gaz} c_{p,gaz} \frac{T_{in}}{\eta_{comp}} \left[\left(\frac{p_{out}}{p_{in}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (8-6)$$

En terme de débit volumique

$$W_{comp} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \left(\frac{10^5}{298.15} \right) \frac{Q_v}{3600} \frac{T_{in}}{\eta_{comp}} \left[\left(\frac{p_{out}}{p_{in}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (8-7)$$

κ coefficient du processus polytropique, ce paramètre représente le fait que le processus de compression n'est pas totalement adiabatique, la valeur par défaut est $\kappa = 1.4$ [31][35].

η_{comp} efficacité isentropique du compresseur varie entre 25% , 50 % ou 75 %
 Q_v débit volumique d'admission de gaz [m^3/h], $Q_v = 80 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ cela correspond à un débit d'eau de 1 mol s^{-1} .

Modèle Simulink du compresseur :

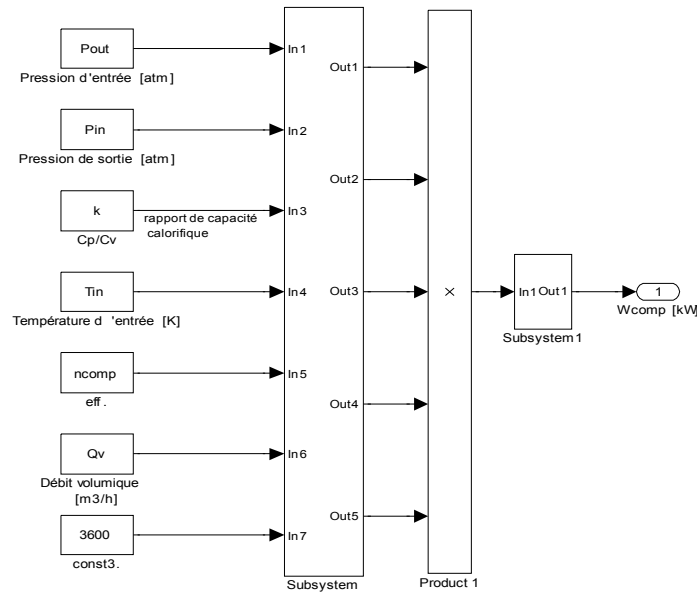


Figure 8-11 : Schéma bloc Simulink du compresseur

La puissance électrique totale correspond à l'apport de l'énergie requise pour l'électrolyse augmentée par la puissance requise pour la compression :

$$W_1 = W_{SPE, \text{rév}}(T, 1 \text{ atm}) + W_{\text{comp}} \quad (8-8)$$

8.1.2.2 Cas de l'utilisation d'une pompe

La puissance requise par une pompe pour augmenter la pression de l'eau s'obtient par la relation simplifiée suivante :

$$W_{\text{pompe}} = \frac{\text{Pression de l'eau [Pa]} \cdot Q_{v,\text{eau}}}{\eta_{\text{pompe}}} \quad (8-9)$$

η_{pompe} efficacité de la pompe varie entre 25% , 50 % ou 75 %

$Q_{v,\text{eau}}$ débit volumique d'admission de l'eau, [$\text{Nm}^3 \text{s}^{-1}$]

La puissance électrique totale correspond à l'apport de l'énergie requise pour l'électrolyse augmentée par la puissance requise pour la pompe :

$$W_2 = W_{SPE, \text{rév}}(T, p \text{ atm}) + W_{\text{pompe}} \quad (8-10)$$

Nous avons évalué la puissance électrique d'électrolyse en fonction de la température et de la pression, le résultat est donné Tableau 8-1.

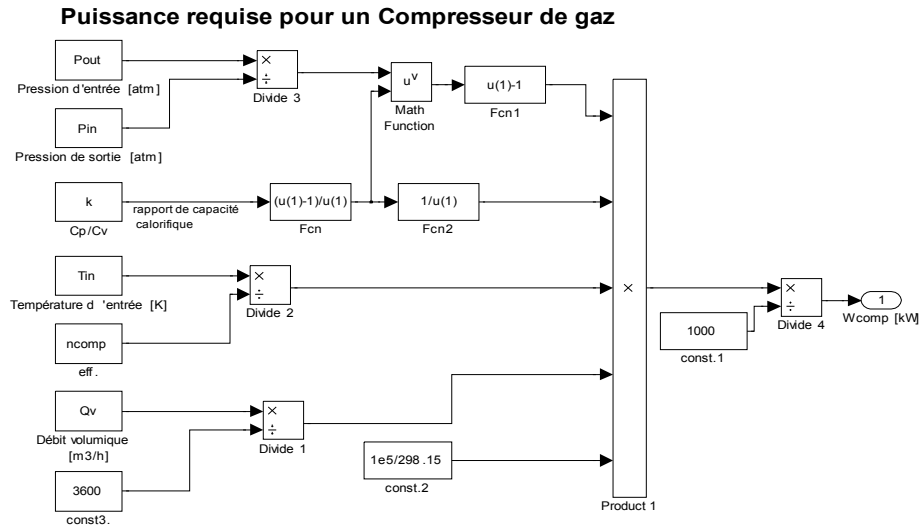


Figure 8-12 : Schéma bloc Simulink du compresseur

Modèle Simulink de la puissance électrique $W_{SPE,rév}$ d'électrolyse de l'eau :

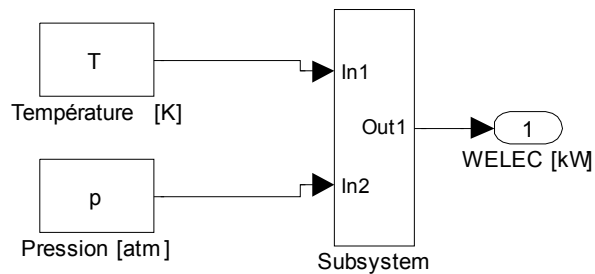
Figure 8-13 : Schéma bloc Simulink $W_{SPE,rév}$

Tableau 8-1 : Puissance électrique requise pour l'électrolyse de l'eau en fonction de la température et de la pression.

Pression/atm	W_{elec}/kW		
	320 K	373 K	523 K
1	233.69	225.28	202.76
100	252.33	246.95	217.80
300	257.06	252.41	225.29
500	259.34	255.09	228.94
700	260.66	256.68	231.15

En outre, nous avons comparé la puissance nécessaire à la production d'hydrogène à haute pression dans le cas de l'utilisation d'un compresseur et dans le cas de l'utilisation d'une pompe, l'efficacité pour le compresseur et de la pompe est maintenue à 50 %, le résultat obtenu est donné au Tableau 8-2 et illustré Figure 8-7.

Tableau 8-2 : Comparaison entre W_{pompe} et W_{comp}

Pressure/atm	$[W_{elect}(25^{\circ}C,p)+W_{pump}]/kW$	$[W_{elect}(25^{\circ}C,1atm)+W_{comp}]/kW$
100	259.55	283.57
200	262.32	297.43
300	263.98	306.90
400	265.18	314.32
500	266.10	320.52
600	266.84	325.88
700	267.44	330.63

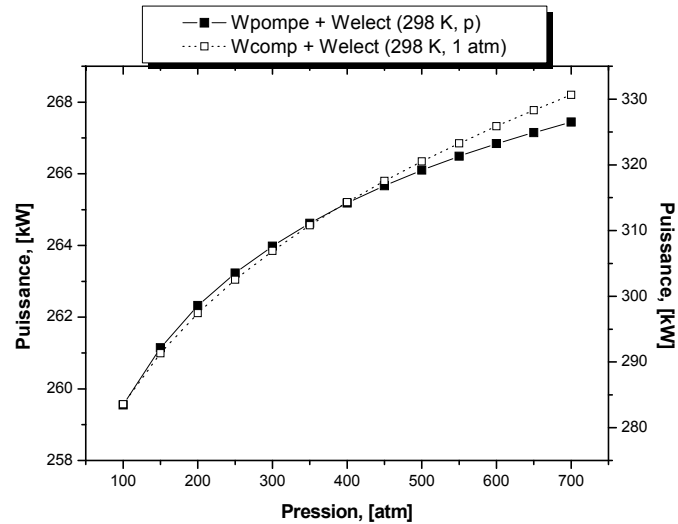


Figure 8-14 : Comparaison entre la puissance électrique fournie pour le compresseur et la pompe à eau pour l'électrolyse de l'eau.

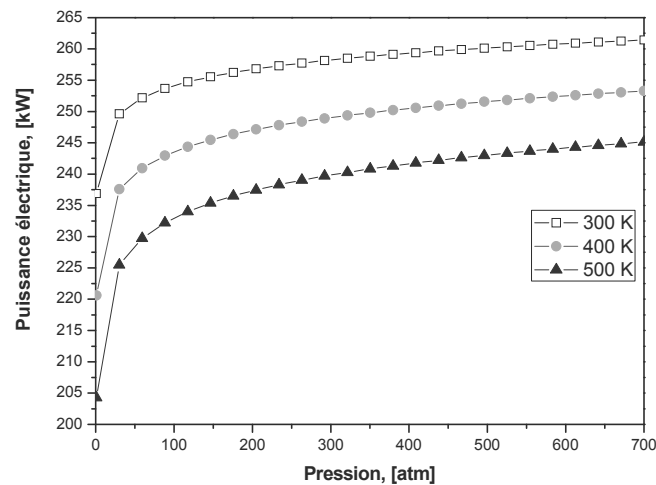


Figure 8-15 : Puissance électrique requise pour la production d'hydrogène en fonction de la température et la pression.

Nous observons que l'utilisation de l'eau sous pression exige moins de puissance que l'utilisation d'un compresseur, la différence en kilowatts est de 15 %.

8.1.2.3 Utilisation d'énergie pour l'électrolyse de l'eau par SPE

L'évaluation du taux de production d'hydrogène est basée sur le contrôle du comportement réel de la tension en fonction de la densité de courant électrique, inhérente à la technologie utilisée pour la fabrication de la cellule d'électrolyse à membrane Nafion. Mais, faisant face à un manque d'informations sur la SPE, nous évaluons le taux d'hydrogène produit sur une cellule de SPE on admettons les hypothèses suivantes :

- Nous considérons une cellule unique SPE
- Le rendement Faradique est estimé pour deux valeurs 75% et 95%
- L'utilisation d'énergie globale SPE est employée en tant qu'estimation du taux de production d'hydrogène. L'unité de l'utilisation d'énergie globale du SPE est en kWh/Nm³ H₂ ou kWh/kg H₂ (Nm³ signifie que le volume est converti aux conditions standards de température et de pression)

L'équation utilisée pour l'estimation de l'utilisation globale d'énergie pour la SPE est la suivante :

$$E_{global} = 26.8056 * E_{SPE} / \eta_{F,SPE} \quad (8-11)$$

Nous récapitulons les résultats obtenus aux Tableau 8-3 et Tableau 8-4 avec des données d'électrolyseur industriel. Nous traçons seulement des valeurs pour l'efficacité de 95 % sur la Figure 8-9, et Figure 8-10.

Tableau 8-3 : Utilisation globale d'énergie en fonction la pression et de la température, [kWh/kg H₂]

kWh/kg H ₂]	efficacité de 95 %			efficacité de 75 %			
	Pression [atm]	320 K	373 K	523 K	320 K	373 K	523 K
1		33.89	32.67	29.40	42.93	41.38	37.25
50		36.18	35.34	29.72	45.83	44.76	37.64
100		36.61	35.83	30.40	46.38	45.39	38.50
500		37.74	37.12	32.09	47.80	47.02	40.65
700		38.00	37.43	32.49	48.13	47.41	41.16

Tableau 8-4 : Utilisation globale d'énergie en fonction la pression et de la température, [kWh/Nm³ H₂]

[kWh/Nm ³ H ₂] Pression [atm]	efficacité de 95 %			efficacité de 75 %		
	320 K	373 K	523 K	320 K	373 K	523 K
1	3.03	2.92	2.63	3.83	3.69	3.33
50	3.23	3.16	2.65	4.09	4.00	3.36
100	3.27	3.20	2.71	4.14	4.05	3.44
500	3.37	3.31	2.87	4.27	4.20	3.63
700	3.39	3.34	2.90	4.30	4.23	3.67

Tableau 8-5. Utilisation globale d'énergie pour des électrolyseurs industriels [33]

Pression	Température	Tension par cellule SPE	Utilisation globale d'énergie	
[atm]	[°C]	[volt]	[kWh/Nm ³ H ₂]	kWh/kg H ₂
1-30	70-120	1.6-2.0	4.0 – 5.0	45 -55

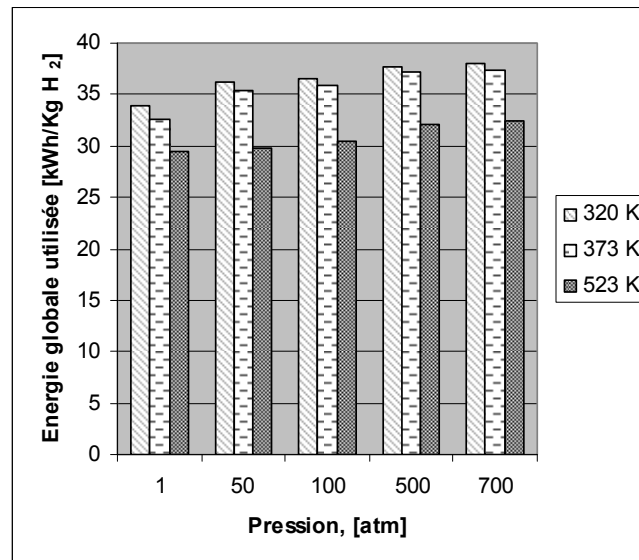


Figure 8-16 : Utilisation d'énergie SPE à 95 % [kWh/kg H₂]

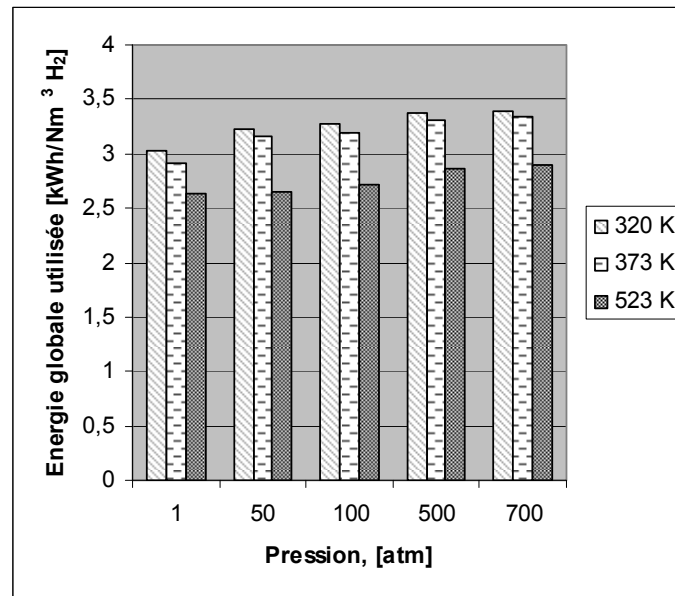


Figure 8-17 : Utilisation d'énergie SPE à 95 % [kWh/Nm³ H₂]

Nous observons que l'augmentation de la température favorise la production d'hydrogène, contrairement à l'augmentation de la pression. Ceci est bien compris par le fait que la pression agit en tant que force essayant de réduire l'action de molécules d'hydrogène, et l'augmentation de la température donne plus d'énergie aux molécules.

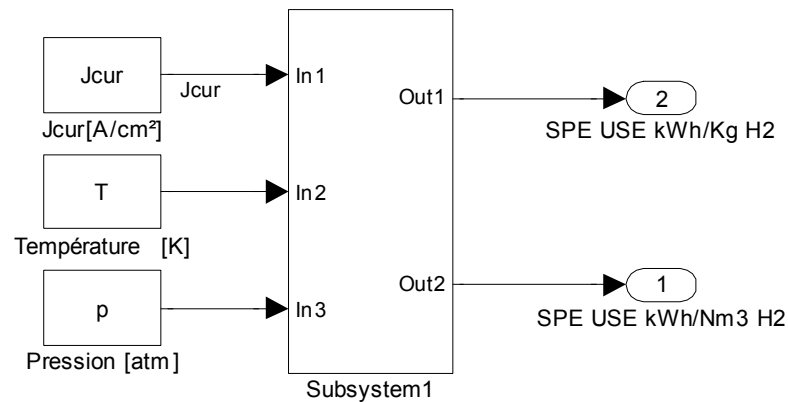


Figure 8-18 : Modèle Simulink d'Utilisation d'énergie SPE [kWh/Nm³ H₂] et SPE [kWh/Kg H₂]

8.2 Simulation du stockage de l'hydrogène

8.2.1 Modèle Simulink de stockage de l'hydrogène

Le modèle proposé par Gorgun [21] est le suivant : l'hydrogène produit par l'électrolyse est stocké dans une bouteille sous pression, l'équilibre mécanique naturel impose le fait que dans la phase finale de remplissage de la bouteille la pression qui règne dans le système de stockage équilibre la pression au niveau de la cathode. L'équation du modèle repose sur l'équation des gaz parfaits :

$$\dot{P}_b - \dot{P}_{b,i} = z \frac{\dot{N}_{H_2} \cdot R \cdot T_b}{V_b} \quad (8-12)$$

\dot{N}_{H_2} débit molaire d'entrée d'hydrogène, [mol/s]

P_b pression d'hydrogène dans le volume de stockage, [Pa]

P_{bi} pression initiale d'hydrogène dans le volume de stockage, [Pa]

z facteur de compressibilité, [-]

T_b température à l'intérieur du volume de stockage, [K]

V_b volume de stockage, [m³]

Pour une approche simplifiée, on suppose deux scénarios :

- La pression de stockage est donnée, dans ce cas la simulation se porte sur l'évaluation de la pression en fonction du temps et sur le volume de stockage, l'équation utilisée est l'équation des gaz parfaits $pV = n R T$
- Le volume de stockage est donné, dans ce cas la simulation se porte sur l'évaluation de la pression en fonction du temps et sur la pression de stockage par l'utilisation de l'équation de Van der Waals

L'équation d'état de Van der Waals est formulée comme suite :

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (8-13)$$

p pression du système étudié, T température du système, V volume total du récipient contenant le fluide

Pour l'hydrogène $T_c = 43.6$ K, et $P_c = 20.2023$ atm, $a = 0.0247$ J·m³/mole²,
 $b = 2.65 \cdot 10^{-5}$ m³/mole

Pour l'oxygène $T_c = 154.6$ K, et $P_c = 49.8$ atm, $a = 0.137$ J·m³/mole² ,
 $b = 3.1 \cdot 10^{-5}$ m³/mole

Le modèle utilisé , dans le schéma bloc Simulink, est celui de l'équation de Van der Waals, implémentée en utilisant une intégration discrète et continue dans le temps pour visualiser l'effet d'une variation douce, brusque ou brute du volume de stockage, Figure 8-19. On présente la variation de la pression en fonction du temps sous l'effet d'une variation de type rampe, **Figure 8-20** et de type échelon, **Figure 8-21**, du débit d'hydrogène.

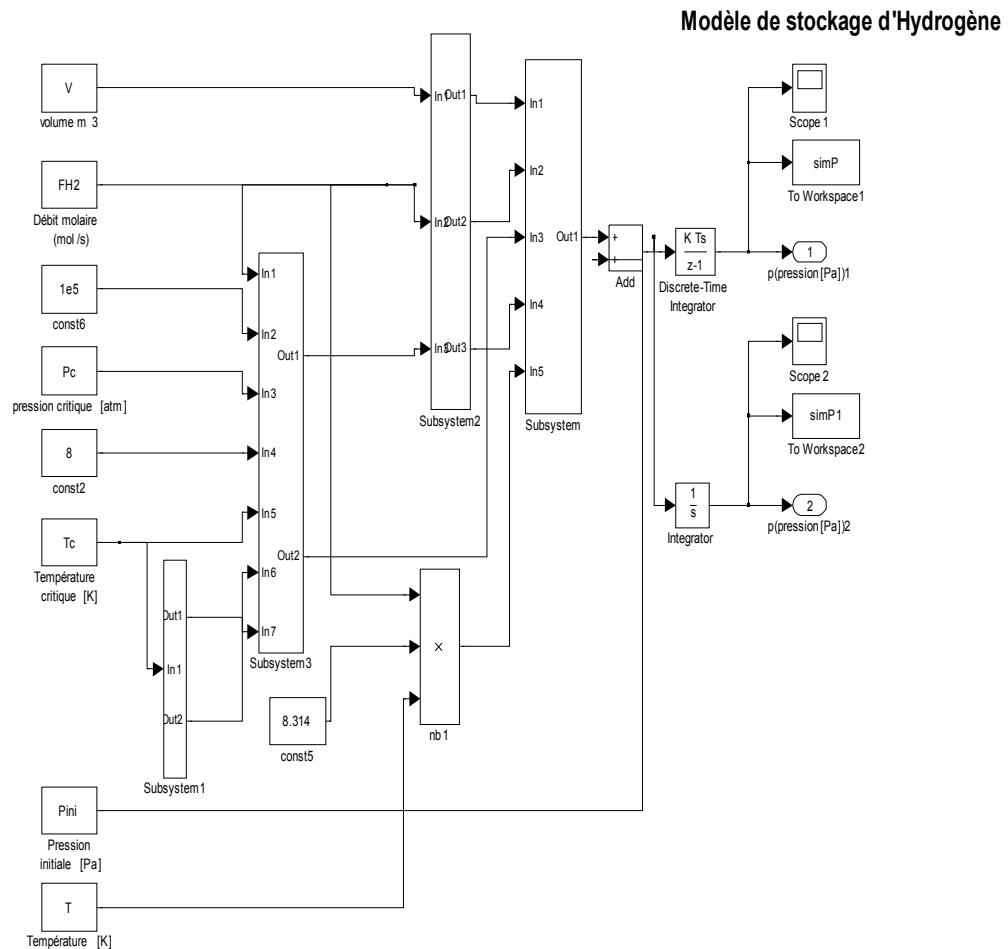


Figure 8-19 : Modèle Simulink du stockage d'hydrogène.

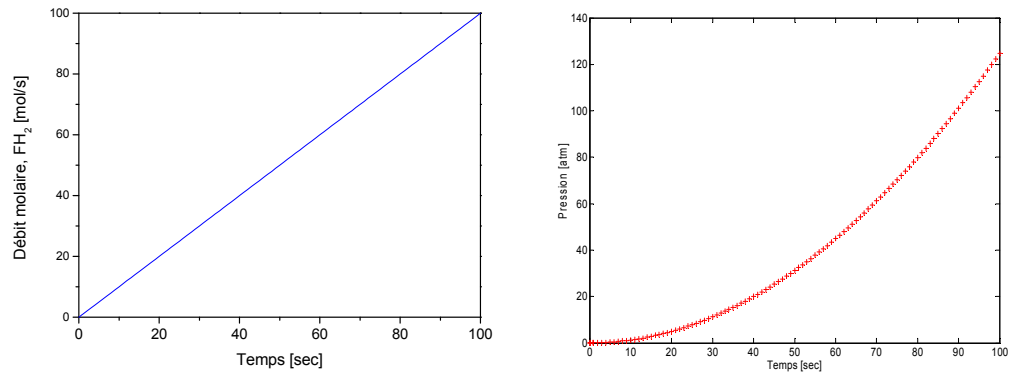


Figure 8-20 : Variation de la pression de stockage en fonction d'une variation de type rampe du débit d'hydrogène, $T = 300 \text{ K}$, $V = 1 \text{ m}^3$.

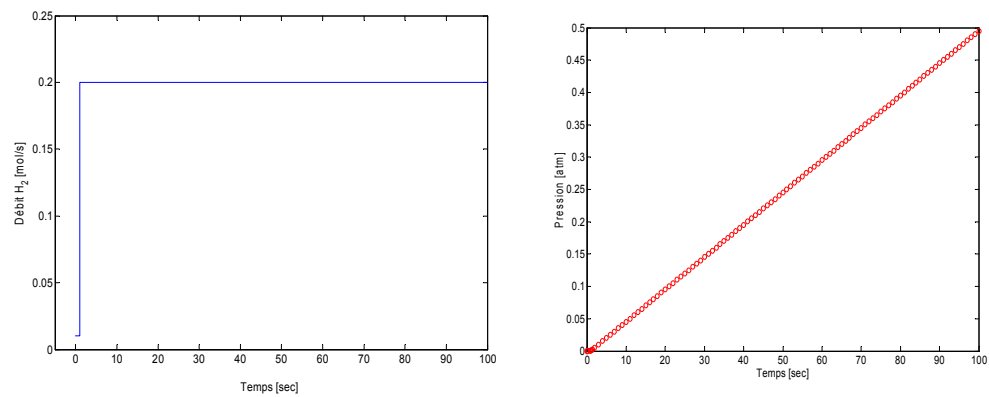


Figure 8-21 : Variation de la pression de stockage en fonction d'une variation de type échelon du débit d'hydrogène, $T = 300 \text{ K}$, $V = 1 \text{ m}^3$.

CHAPITRE 9

DIMENSIONNEMENT DU SYSTEME PV-SPE-PEMFC

9 Dimensionnement du Système Solaire-PV-SPE-PEMFC

Pour le dimensionnement du système Solaire-PV-SPE-PEMFC nous avons les deux choix possibles :

1. le taux de production d'hydrogène est imposé par le cahier de charge, après le choix de la technologie du panneau photovoltaïque et de l'électrolyseur pour les conditions opératoires requises, la procédure de dimensionnement inclut l'estimation du nombre de cellule de l'électrolyseur.
2. la puissance de la charge est imposée à la sortie de la pile à combustible, après le choix de la technologie de la pile à combustible, le dimensionnement s'effectue par l'estimation de la surface et du taux d'hydrogène requis à la sortie de l'électrolyseur par le calcul du nombre de cellule de l'électrolyseur.

La complexité de la tâche réside dans le choix du premier élément à dimensionner, le design des autres éléments est déduit par optimisation et couplage des courbes caractéristiques de fonctionnement. Une difficulté supplémentaire s'ajoute au choix des paramètres à optimiser, géométrie, conditions opératoires, technologie du procédé. Le dimensionnement est alors un problème multidimensionnel et multi échelle.

Ce que nous proposons c'est d'arriver à une combinaison simple qui permet de clarifier la démarche de dimensionnement et rendre la procédure interchangeable, applicable pour n'importe quelle combinaison d'un système de production d'hydrogène, et aussi d'obtenir un taux de production d'hydrogène optimal.

9.1 Caractérisation du Rayonnement Solaire pour le Site choisi

9.1.1 Identification du site

La procédure de dimensionnement du système PV-SPE-PEMFC repose, en premier lieu sur l'identification du site, il s'agit d'estimer ou de mesurer le rayonnement solaire et les données météorologiques sur une durée d'une de cinq (05) années, Figure 9-1.

Le site choisit pour cette étude et la région de Ghardaïa avec les données géographiques suivantes : Latitude $32^{\circ} 23'$. Longitude $3^{\circ}49'$ (Est). Altitude 450 m. albédo = 0.3.

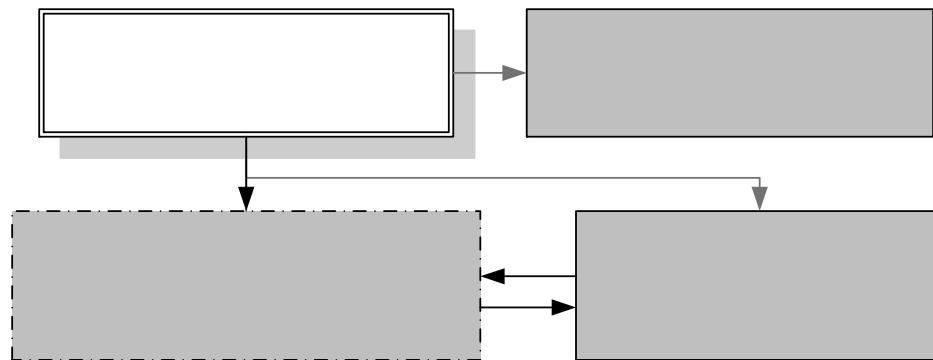


Figure 9-1 : Identification du site pour l'estimation de rayonnement solaire et la température.

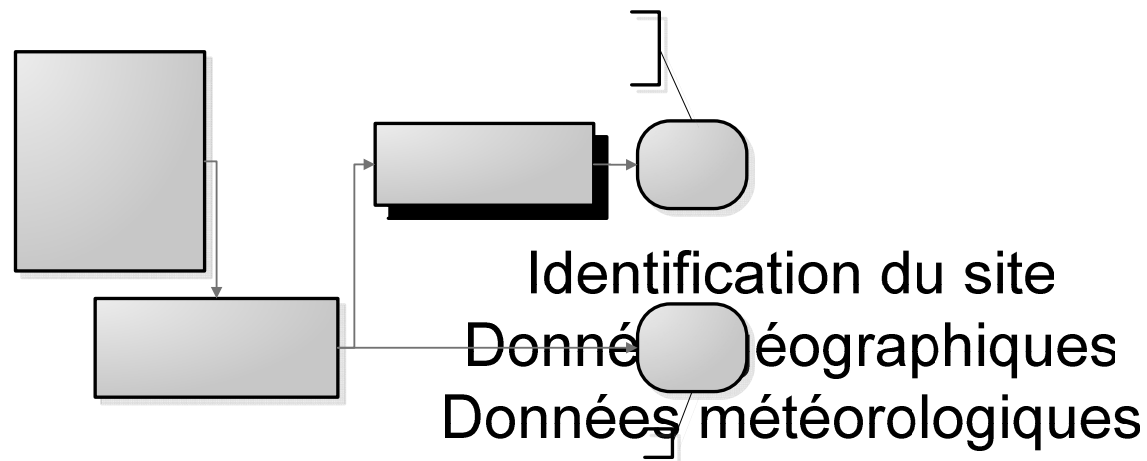


Figure 9-2 : Paramètre d'entrée et de sortie du modèle d'estimation du rayonnement solaire.

Estimation de l'angle optimisé
pour le rayonnement solaire

Le calcul retenu s'effectue pour chaque trimestre en pondérant le rayonnement global et la température. Les données sont présentées au Tableau 9-1.

Tableau 9-1 : Données météorologiques et énergie solaire reçu pour le site de Ghardaïa (lat. 32° 23'. long. 3°49' (Est). alt.450 m)

Mois	Énergie reçue globale. moyenne mensuelle [Wh/m²] par jour	Température moyenne mensuelle [°C]	Humidité moyenne mensuelle [%]
Janvier	5337	12.2	63.9
Février	5625	14.7	38.9
Mars	5743	16.5	34.4
Avril	5720	19.8	33.0
Mai	5722	26.4	22.5
Juin	5775	32.8	22.8
Juillet	5995	35.2	18.8
Août	6134	35.2	13.7
Septembre	5882	33.3	20.3
Octobre	5378	25.2	29.5
Novembre	4793	15.3	46.1
Décembre	4503	11.2	50.5

Les données utilisées pour la modélisation sont la température et l'humidité en fonction du temps, sur une période d'une année, Figure 9-3. Pour le rayonnement les données du Tableau 9-1 sont illustrées Figure 9-4.

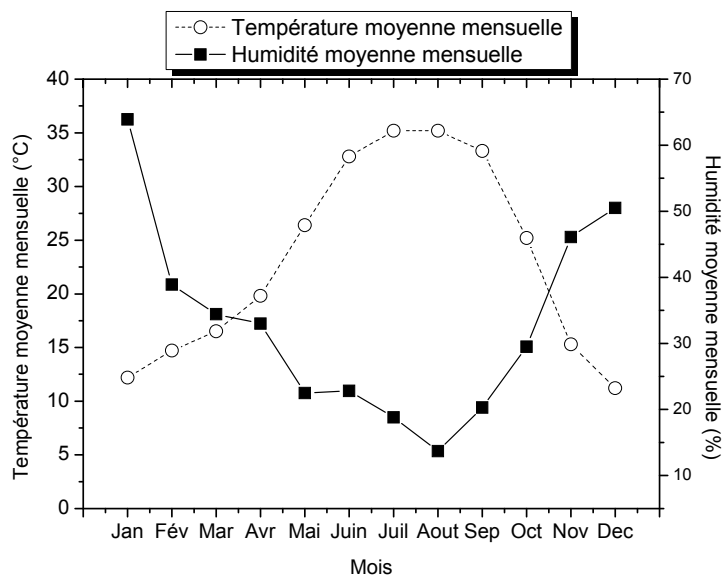


Figure 9-3 : Température et humidité relative pour le site de Ghardaïa

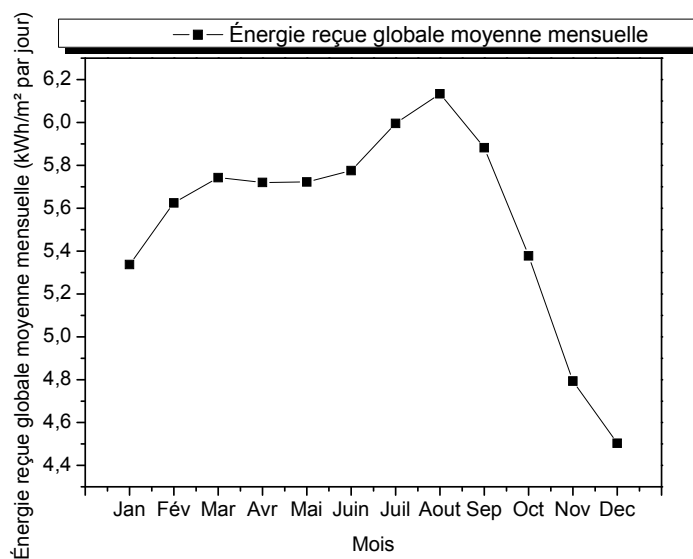


Figure 9-4 : Énergie reçue globale en moyenne mensuelle [Wh/m²] par jour pour le site de Ghardaïa

Au chapitre relatif au calcul du rayonnement solaire nous avons calculé l'angle d'optimisation moyen définitif pour chaque mois pour le site de Ghardaïa (Latitude 32° 23'. Longitude 3°49' (Est). Altitude 450 m. albédo = 0.3) le résultat est regroupé au Tableau 9-2.

Tableau 9-2 : Angle d'optimisation retenu pour chaque mois au site de Ghardaïa.

Mois	$\beta_{opt. \gamma = 0}$	Trimestre	$\beta_{opt. \gamma = 0}$
Janvier	53°	Janvier – Mars	49°
Février	49°	Avril – Juin	34°
Mars	44°	Juillet – Septembre	26°
Avril	39°	Octobre -	30°
Mai	34°	Décembre	
Juin	30°		
Juillet	27°		
Août	26°		
Septembre	26°		
Octobre	28°		
Novembre	30°		
Décembre	32°		

À partir de l'angle d'optimisation, nous avons calculé le rayonnement solaire global en moyenne mensuelle pour chaque heure, reçu sur le plan d'optimisation. Le résultat est donné au Tableau 9-3 et Figure (9-3 – 9-4).

Pour alléger les calculs, sur chaque heures, nous avons choisit pour le rayonnement de prendre la moyenne pour chaque mois sur la durée globale de la journée.

Tableau 9-3 : Rayonnement global en moyenne mensuelle pour chaque heure, reçu sur le plan d'optimisation solaire, pour le site de Ghardaïa.

Heure locale (h)	Rayonnement global reçu sur le plan d'optimisation, moyenne mensuelle (W/m ²)											
	Janv.	Févr.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juill.	Août.	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.
4	87.0	92.3	100.4	113.2	133.8	150.2	146.1	128.7	114.8	106.7	102.3	100.2
5	95.4	104.6	123.9	123.0	134.4	151.8	150.4	132.1	140.8	124.3	113.2	109.2
6	125.1	112.6	129.8	175.6	185.6	192.6	194.3	177.8	184.0	151.4	125.0	120.5
7	165.0	192.9	125.0	167.7	195.7	213.4	219.7	202.6	258.2	212.4	168.1	159.6
8	208.6	269.4	318.3	346.7	366.9	379.9	390.5	384.2	345.7	282.9	209.0	164.7
9	404.2	454.5	494.3	514.1	526.9	534.4	548.3	551.9	519.6	461.1	391.1	351.8
10	546.7	595.7	632.9	647.5	654.6	657.6	673.9	685.2	657.1	600.3	529.8	491.4
11	634.4	684.3	721.2	732.9	736.6	736.6	754.4	770.4	744.8	688.6	616.8	578.3
12	664.0	714.6	751.4	762.3	764.8	763.7	782.0	799.7	774.9	718.9	646.5	607.8
13	634.4	684.3	721.2	732.9	736.6	736.6	754.4	770.4	744.8	688.6	616.8	578.3
14	546.7	595.7	632.9	647.5	654.6	657.6	673.9	685.2	657.1	600.3	529.8	491.4
15	404.2	454.5	494.3	514.1	526.9	534.4	548.3	551.9	519.6	461.1	391.1	351.8
16	208.6	269.4	318.3	346.7	366.9	379.9	390.5	384.2	345.7	282.9	209.0	164.7
17	165.0	192.9	125.0	167.7	195.7	213.4	219.7	202.6	258.2	212.4	125.0	120.5
18	125.1	112.6	125.0	157.7	134.4	151.8	150.4	132.1	184.0	151.4	168.1	159.6
19	95.4	104.6	123.9	123.0	185.6	192.6	194.3	177.8	150.2	124.3	113.2	109.2
20	87.0	92.3	100.4	113.2	133.8	150.2	146.1	128.7	114.8	106.7	102.3	100.2

Tableau 9-4 : Rayonnement global en moyenne mensuelle cumulé pour chaque heure, reçu sur le plan d'optimisation solaire, pour le site de Ghardaïa.

Rayonnement global reçu sur le plan d'optimisation moyenne mensuelle (W/m ²)											
Janv.	Févr.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juill.	Août.	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.
384	429	455	477	474	481	491	497	475	430	386	354

Le résultat du Tableau 9-3 est représenté Figure 9-5, pour chaque mois de l'année.

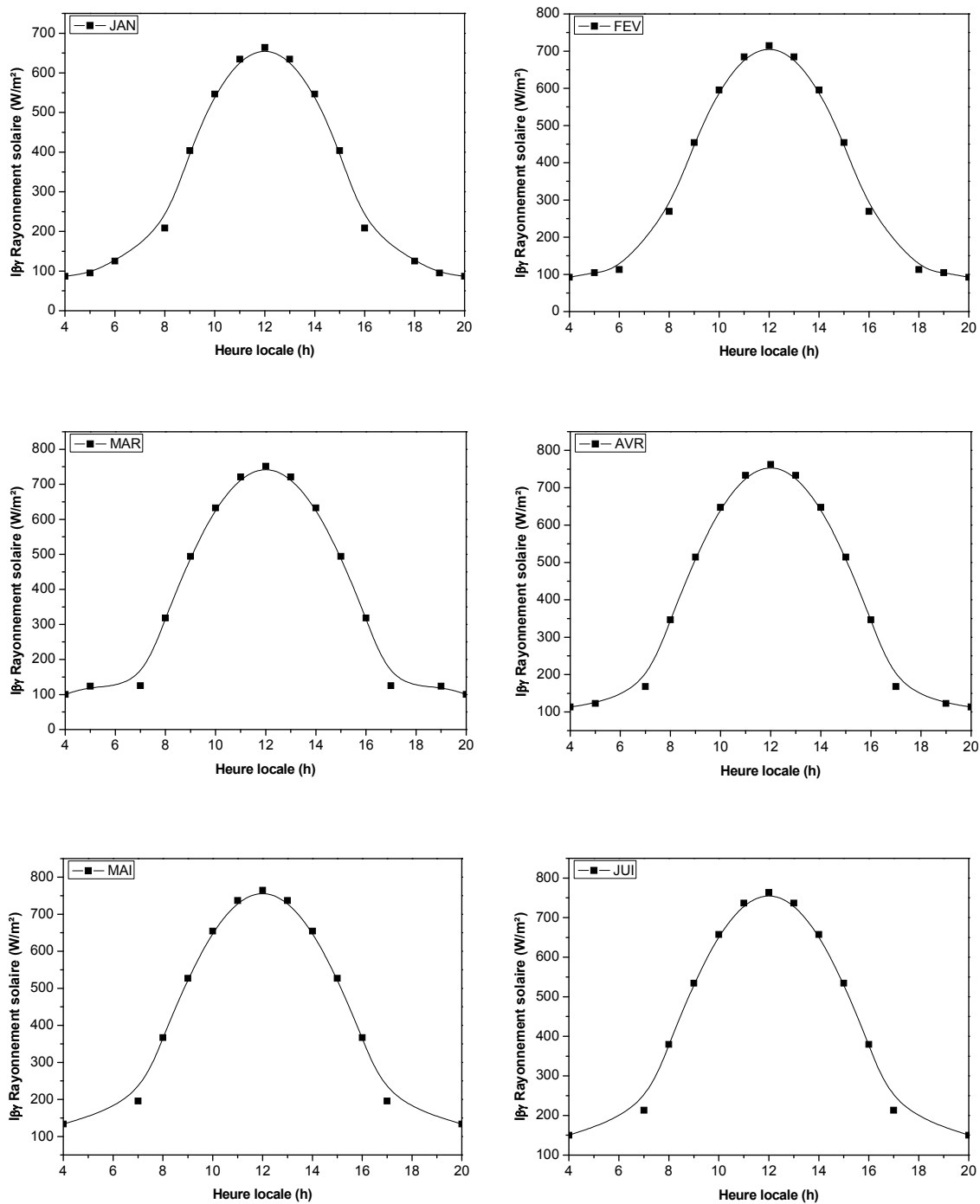


Figure 9-5 : Courbes de Rayonnement global en moyenne mensuelle reçu sur le plan d'optimisation pour le site de Ghardaïa (Janvier – Juin)

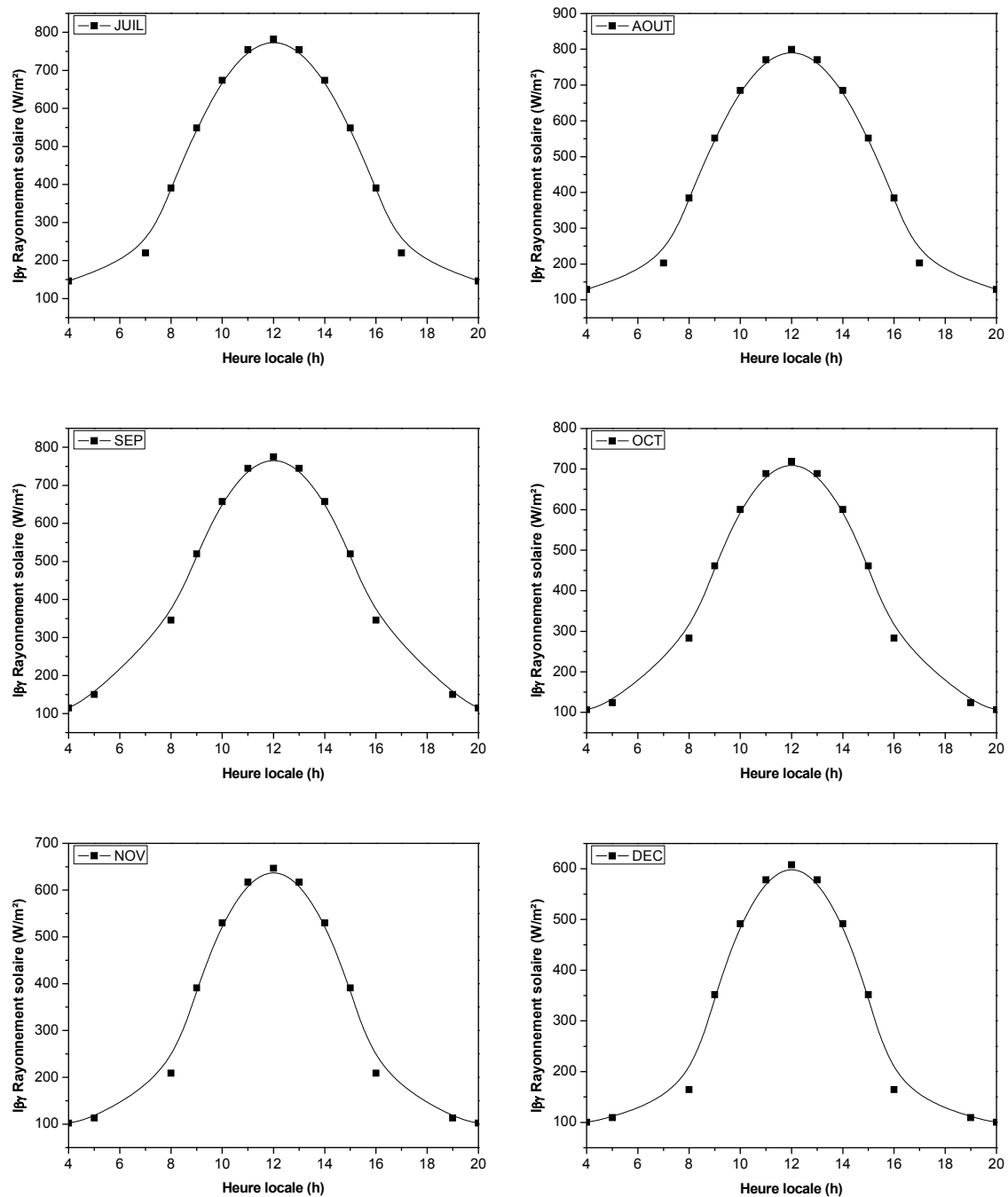


Figure 9-6 : Courbes de Rayonnement global en moyenne mensuelle reçu sur le plan d'optimisation pour le site de Ghardaïa (Juillet – Décembre).

9.2 Couplage PV-SPE

La deuxième étape du dimensionnement c'est la caractérisation du panneau photovoltaïque, en effet les données de rayonnement et de température issues de l'identification du site permettent d'estimer la puissance de sortie de panneau PV selon la procédure présentée. Les spécifications du fabricant servent à obtenir la courbe caractéristique du panneau photovoltaïque pour des conditions de température et de rayonnement voulus, Figure 9-7.

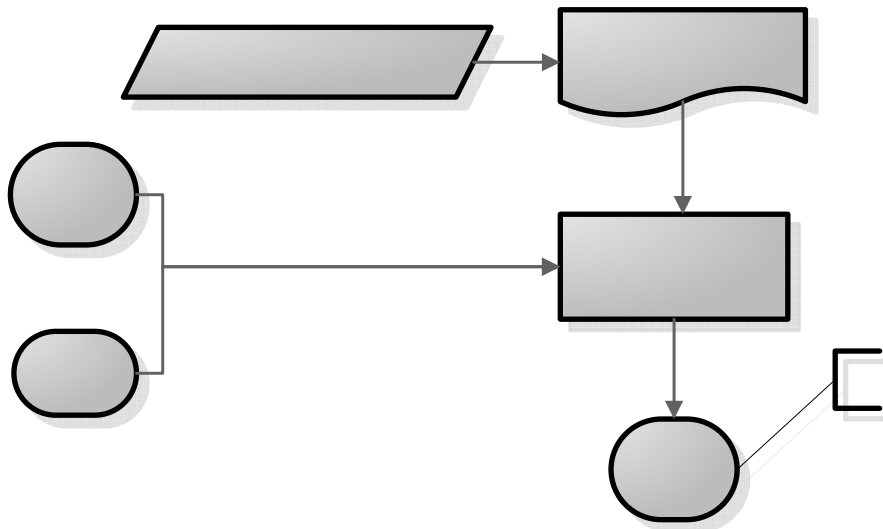


Figure 9-7 : Paramètres d'entrée et de sortie pour le modèle du panneau photovoltaïque.

Choix d'un panneau photovoltaïque

9.2.1 Les caractéristiques du fabricant pour le panneau PV

Le choix se porte sur le panneau suivant : [12]

Modèle: STP 260S-24/Vb

Fabricant: Suntech

Puissance nominale: 260 W (1000 W/m^2 , 25°C)

Technologie : mono Si (Silicium)

Les spécifications du fabricant sont données au Tableau 9-5

$T (^\circ\text{C})$

Tableau 9-5 : Spécifications du fabricant sur les caractéristiques du panneau STP 260S-24/Vb [12]

$G_{T,ref}$	T_{ref}	$I_{sc,ref}$	U_{oc}	I_{mp}	U_{mp}	R_s
1000 W/m ²	25°C	7.90 A	43.60 V	7.47 A	34.80 V	0.17 Ω
R_{sh}	μ_{sc}	$\mu_{U_{oc}}$	$I_{o,ref}$	Δ	W_{nom}	
400 Ω	4.74	-147	104	1.3	260 W	
	mA/°C	mV/°C	nA			

* W_{nom} Puissance nominale

Tableau 9-6 : Spécifications géométriques du fabricant sur les caractéristiques du panneau STP 260S-24/Vb [12]

Longueur	1956 mm
Largeur	992 mm
Poids	23.00 kg
Surface de la section droite du module	1.940 m ²
Cellule en série	72
Cellule en parallèle	1

Nous avons utilisé l'algorithme développé au chapitre de modélisation du générateur pour tracer la courbe I-U, Figure 9-8.

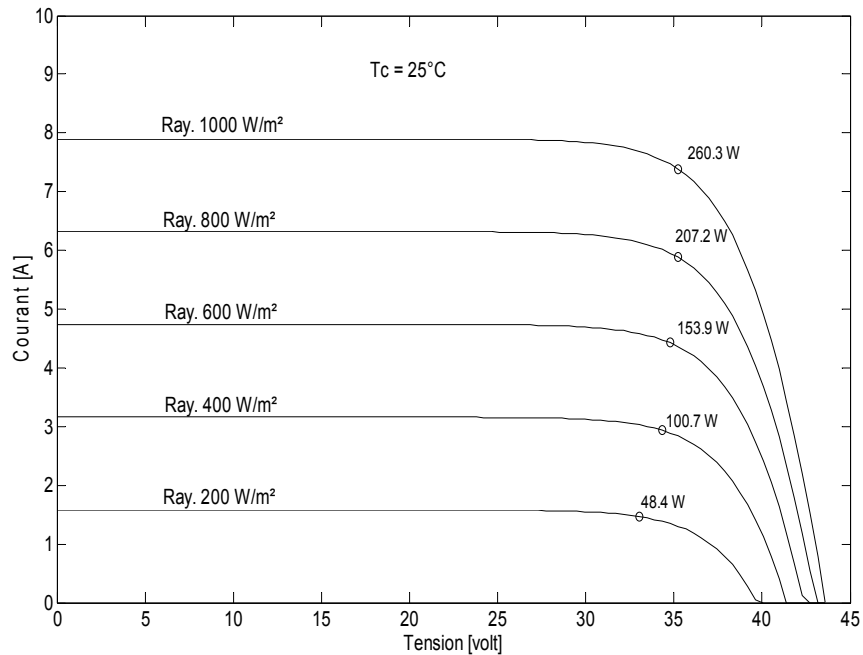


Figure 9-8 : Courbe caractéristique I-U du panneau photovoltaïque STP 260S-24/Vb.

Le point à atteindre pour le module PV est la tension pour laquelle le module fonctionne en pleine puissance, le point de maximum de puissance *PMP*. Puisque le module PV alimente en courant l'électrolyseur, l'objectif à atteindre et de coupler la courbe caractéristique de l'électrolyseur avec celle du module PV, Figure 9-9, et d'ajuster les deux paramètres ; section droite de l'électrolyseur et le nombre de cellule en série pour faire converger le point de puissance maximum pour l'électrolyseur avec le *PMP* du module PV.

À cet effet, nous avons développé un algorithme numérique qui permet de trouver le point d'intersection entre la courbe *I-U* du panneau photovoltaïque et la courbe *I-U* de l'électrolyseur, nous avons ajouté une procédure pour optimiser le fonctionnement de l'électrolyseur pour atteindre le point *PMP* du panneau photovoltaïque. Le résultat est présenté Figure 9-9, 9-10.

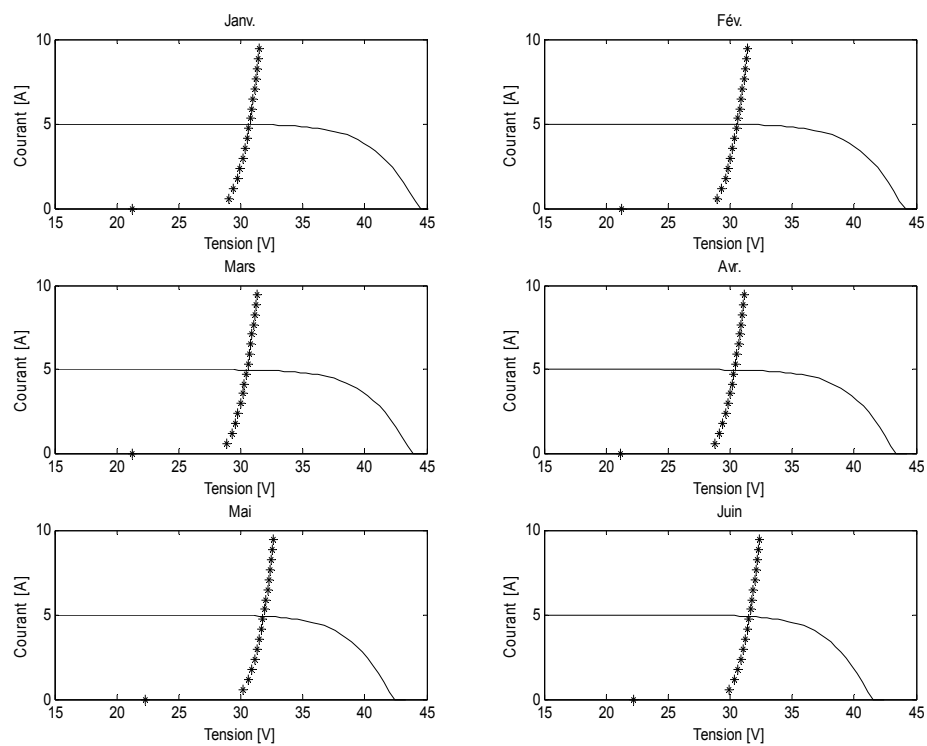


Figure 9-9 : Courbes de couplage PV – SPE (Janvier – Juin)

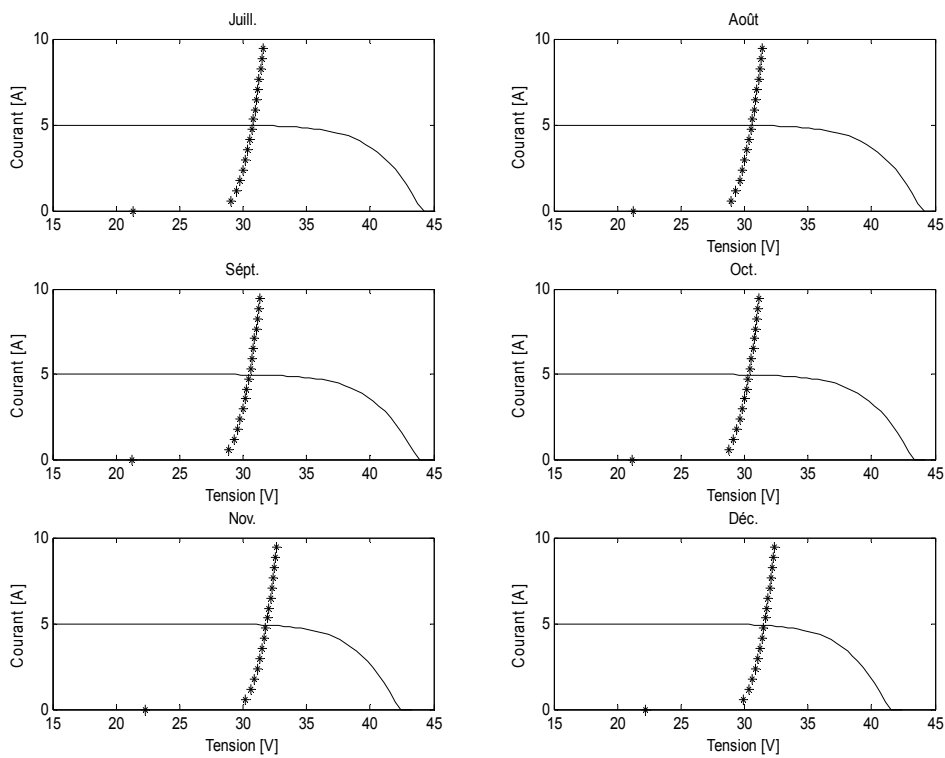


Figure 9-10 : Courbes de couplage PV – SPE (Juillet – Décembre)

Le dimensionnement de l'électrolyseur s'articule autour de la procédure suivante :

- estimation du point de maximum de puissance du panneau photovoltaïque
 $\Rightarrow I_{mp}, U_{mp}$
- estimation du point de fonctionnement maximal de l'électrolyseur
 $\Rightarrow J_{max,SPE}$ (densité de courant maximale qui correspond à la puissance maximale de fonctionnement de l'électrolyseur)
- estimation de la section droite de l'électrolyseur
 $\Rightarrow S_{SPE} = I_{mp} / J_{max,SPE}$
- estimation du nombre de cellule en série de l'électrolyseur
 $\Rightarrow N_{cell,SPE} = U_{mp} / U_{max,SPE}$ (tension maximale qui correspond à la puissance maximale de fonctionnement de l'électrolyseur)

Pour l'électrolyseur les paramètres géométriques dont nous avons fixé les valeurs sont :

- la pression est maintenue à 2 atm
- l'épaisseur de la membrane Nafion 117 , $Lm = 230 \mu m$
- l'épaisseur et la porosité de la couche de diffusion est respectivement $LGDL = 250 \mu m$ et $eGDL = 0.5$

Après avoir calculé S_{SPE} , et $N_{cell,SPE}$ le taux de production d'hydrogène, pour les conditions opératoires de température et de tension délivrée par le panneau photovoltaïque est estimé, Figure 9-8. Les résultats obtenus sont regroupés au Tableau 9-7, 9-8.

Tableau 9-7 : Résultats du couplage PV- SPE

Mois	Panneau photovoltaïque				Électrolyseur SPE		
	I_{mp} [V]	U_{mp} [V]	P_{mp} [W]	eff_{PV} [%]	S_{SPE} [cm ²]	N_{cell}	eff_{SPE} [%]
Janv.	0.6	33.0	19.4	12.5	29.2	17.0	80.4
Févr.	0.6	32.8	19.2	12.4	29.2	17.0	80.7
Mars	0.6	32.6	19.3	12.3	29.2	17.0	80.9
Avril	0.6	31.8	19.5	12.1	29.2	17.0	81.2
Mai	0.6	31.1	19.7	11.7	29.2	18.0	81.9
Juin	0.7	30.0	21.0	11.4	29.2	18.0	82.4
Juill.	0.9	30.1	27.7	11.4	29.2	18.0	81.6
Août.	0.0	23.4	1.0	8.7	29.2	18.0	89.3
Sépt.	1.5	31.6	48.3	11.9	29.2	18.0	79.2
Oct.	3.0	33.6	100.8	12.9	29.2	18.0	74.8
Nov.	4.0	35.6	143.9	13.6	29.2	17.0	72.0
Déc.	4.7	36.5	170.5	13.9	29.2	17.0	71.6

Tableau 9-8 : Estimation du taux de production de l'hydrogène

Mois	Taux de production d'hydrogène						H_2 [g/min] par jour	H_2 [g/min] par heure
	H_2 [g/min]	O_2 [g/min]	H_2O [g/min]	Énergie électrique SPE [W]	Énergie utilisée [kWh/kg H_2]			
Janv.	$6.49 \cdot 10^{-3}$	175.4	394.8	33.5	19.4	0.116	$4.81 \cdot 10^{-3}$	
Févr.	$6.51 \cdot 10^{-3}$	187.9	422.7	33.5	19.4	0.116	$4.83 \cdot 10^{-3}$	
Mars	$6.59 \cdot 10^{-3}$	202.5	455.5	33.4	19.6	0.117	$4.89 \cdot 10^{-3}$	
Avril	$6.74 \cdot 10^{-3}$	266.9	600.6	33.3	20.0	0.120	$5.01 \cdot 10^{-3}$	
Mai	$7.22 \cdot 10^{-3}$	12.2	27.4	33.2	21.2	0.129	$5.36 \cdot 10^{-3}$	
Juin	$7.78 \cdot 10^{-3}$	456.6	1027.4	33.1	22.7	0.139	$5.78 \cdot 10^{-3}$	
Juill.	$1.03 \cdot 10^{-2}$	904.2	2034.5	33.0	30.2	0.183	$7.62 \cdot 10^{-3}$	
Août.	$4.69 \cdot 10^{-4}$	1042.8	2346.2	35.5	1.4	0.835	$3.48 \cdot 10^{-4}$	
Sépt.	$1.76 \cdot 10^{-2}$	1287.0	2895.8	33.0	53.1	0.313	$1.30 \cdot 10^{-2}$	
Oct.	$3.48 \cdot 10^{-2}$	175.4	394.8	33.1	111.3	0.619	$2.58 \cdot 10^{-2}$	
Nov.	$4.01 \cdot 10^{-2}$	187.9	422.7	33.4	133.4	0.714	$2.98 \cdot 10^{-2}$	
Déc.	$4.95 \cdot 10^{-2}$	202.5	455.5	33.4	165.5	0.882	$3.67 \cdot 10^{-2}$	

Le taux de production d'hydrogène annuel est la valeur cumulée du taux de production mensuel = 0.1920 g/min.

9.3 Le volume de stockage

L'hydrogène ainsi produit est stocké dans bac de stockage dont le volume est calculé est présenté au Tableau 9-9.

Tableau 9-9 : Estimation du volume de stockage

Mois	Stockage H_2 [m ³]	Stockage O_2 [m ³]
Mois	3.1	1.6
Janv.	3.1	1.6
Févr.	3.2	1.6
Mars	3.3	1.6
Avril	3.5	1.7
Mai	3.8	1.9
Juin	5.0	2.5
Juill.	0.2	0.1
Août.	8.5	4.2
Sépt.	16.8	8.4
Oct.	19.4	9.7
Nov.	23.9	12.0
Déc.	3.1	1.6

9.4 Dimensionnement et optimisation du fonctionnement de la PEMFC

A dessein d'obtenir des performances optimales de la pile PEMFC, le débit d'hydrogène et de l'oxygène et la tension de sortie doivent être optimisés. Le dimensionnement du système est très complexe dépendant largement de

l'application de la pile à combustible et de l'efficacité désirée. Le maximum de puissance à la sortie de la pile PEMFC est l'objectif à atteindre et la conception d'une PàC, correspondant au cahier des charges d'un projet donné, repose sur deux degrés de liberté [54]

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

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

- $N_{cell} \leq 100$ dans le cas de plaques bipolaires en graphite. Le nombre est a priori beaucoup plus important dans le cas de plaques bipolaires métalliques.
- La densité de courant $\leq 1 \text{ A/cm}^2$
- $S_{cell} \leq 800 \text{ cm}^2$
- Les caractéristiques nominales typiques d'une cellule sont :
Tension typique d'utilisation nominale d'une cellule : 0.7 V
Tension pratique à vide d'une cellule : 1V

A la lumière de ces indications, nous avons opté pour la démarche suivante pour obtenir les conditions opératoires et la section droite de la membrane pour avoir le maximum de puissance pour la pile à combustible :

- admettre les caractéristiques résumées au Tableau 9-10 comme fixe pour la PEMFC
- l'optimisation s'effectue pour les valeurs suivantes de la densité de courant : [0.25, 0.5, 0.7, 1] A/cm²
- le domaine de variations de la température choisit est :
 $T \in [338 \text{ K}, 358 \text{ K}]$ [82]
- le domaine de variation de la pression de fonctionnement $p \in [1 \text{ atm}, 15 \text{ atm}]$
- la stochiométrie de l'air $\lambda_{S_{air}} \in [1.5, 5]$
- domaine de variation de la section droite de la membrane [5 cm², 800 cm²]

Tableau 9-10 : Caractéristique de la PàC utilisée pour la simulation

Paramètre	Valeur	Référence
Porosité des électrodes et <i>GDL</i>	0.5	[66]
Épaisseur de la <i>GDL</i> , $\delta_{GDL,a}$, $\delta_{GDL,c}$	$0.26 \cdot 10^{-3}$ m	[66]
Épaisseur de la membrane Nafion 117	$0.23 \cdot 10^{-3}$ m	[66]

Nous avons appliqué une méthode d'optimisation basée sur les algorithmes génétiques [90] pour atteindre les conditions d'obtention d'efficacité maximale de la PàC. Les résultats obtenus sont regroupés au Tableau 9-11.

Tableau 9-11 : Résultat de l'optimisation des paramètres de fonctionnement de la pile PEMFC

Densité de courant [A/cm ²]	Paramètres optimisés				
	p_{H_2} [atm]	p_{O_2} [atm]	T [K]	S_{cell} [cm ²]	E [V]
0.25	14.9	14.9	352.9	674.9	0.7911
0.5	14.9	14.9	347.6	593.3	0.7522
0.7	14.9	14.9	352.9	80.1	0.7320
1	14.9	14.9	352.8	144.3	0.7452

On combine maintenant le résultat obtenu sur la production d'hydrogène avec les conditions optimales obtenues pour la pile PEMFC, on utilise l'équation développé au chapitre $V_{F_{H_2,in}} = \frac{I \cdot N_{cell}}{2F \cdot U_f}$, par l'application d'une méthode d'optimisation basée sur les algorithmes génétiques, nous avons estimé le courant de fonctionnement et le nombre de cellule, le résultat est regroupé au Tableau 9-12.

Tableau 9-12 : Nombre de cellule et densité de courant pour la pile PEMFC.

Section droite de la cellule d'une PEMFC, S_{cell} [cm^2]								
	674.9		593.3		80.1		144.3	
	J [A/cm^2]	N_{cell}	J [A/cm^2]	N_{cell}	J [A/cm^2]	N_{cell}	J [A/cm^2]	N_{cell}
Mois	1	2	1	2	1	2	1	2
Janv.	1	2	1	2	1	2	1	2
Févr.	1	2	1	2	1	2	1	2
Mars	1	2	1	2	1	2	1	2
Avril	1	2	1	2	1	2	1	2
Mai	1	2	1	2	1	2	1	2
Juin	1	2	1	2	1	2	1	2
Juill.	1	2	1	2	1	2	1	2
Août.	1	2	1	2	1	2	1	2
Sept.	1	2	1	2	1	2	1	2
Oct.	1	2	1	2	1	3	1	2
Nov.	1	2	1	2	1	3	1	2
Déc.	1	2	1	2	1	3	1	3

Pour les densités de courant obtenues nous avons calculé la densité de puissance correspondante et la puissance de sortie, ainsi que la quantité de chaleur dégagée, Tableau 9-13.

Tableau 9-13 : Bilan énergétique pour la pile PEMFC

Densité de courant [A/cm^2]	Densité de puissance [W/cm^2]	Puissance de sortie [W]	$Q_{chaleur}$ [W]
0.25	0.1942	131.0726	159.6739
0.5	0.3643	216.1383	309.4034
0.7	0.4935	39.5266	61.1237
1	0.6363	91.8756	177.2133

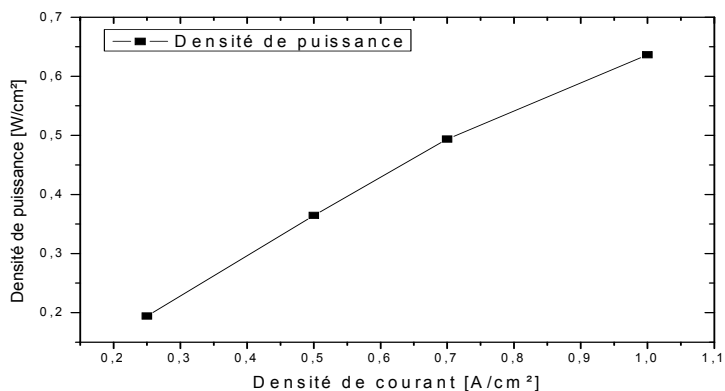


Figure 9-11 : Densité de puissance (PàC) en fonction de la densité de courant.

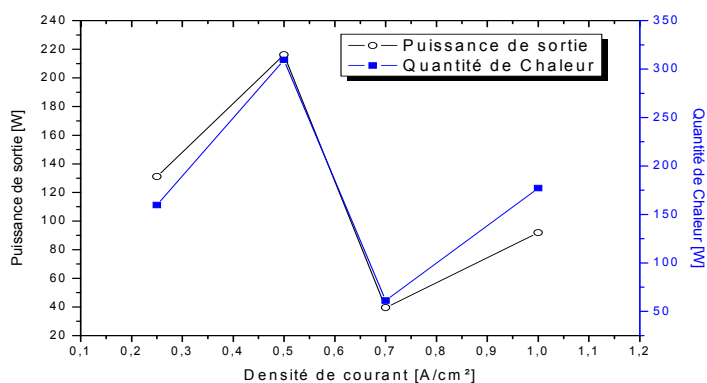


Figure 9-12 : Puissance de sortie et quantité de chaleur dégagée (PàC), en fonction de la densité de courant.

D'après la **Figure 9-12** et **Figure 9-11** associées au Tableau 9-13, on observe une augmentation de la densité de puissance avec l'augmentation de la densité de courant. Pour la puissance de sortie de la pile et la quantité de chaleur, la variation indique un comportement transitoire identique de ces grandeurs, phénomène prévisible vu la nature des équations décrites pour le fonctionnement de la PàC. Une diminution de la puissance de sortie entre 0.5 A/cm² et 0.7 A/cm² est observée, pour les autres valeurs de densité de courant la puissance de sortie et la quantité de chaleur augmentent, cela s'explique par le fait que la pile à combustible perd de ces performances entre 0.5 A/cm² et 0.7 A/cm² à cause d'une hydratation réduite de la membrane.

CONCLUSION

Le premier objectif de notre travail, était de trouver un modèle mathématique, logique et constructif qui décrit la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau en utilisant une membrane polymère solide. Dans le contexte de l'application et du développement des énergies renouvelables, l'idée testée est d'alimenter l'électrolyseur en électricité générée par panneau photovoltaïque grâce à l'énergie solaire.

A la base, nous avons considéré le système de production d'hydrogène par voie solaire qui comporte un générateur photovoltaïque (PV), un électrolyseur à membrane polymère solide de type Nafion (SPE), un système de stockage d'hydrogène classique de type réservoir à gaz, une pile à combustible à polymère solide de type Nafion (PàC - PEMFC).

A la lumière d'une investigation théorique, nous avons développé les équations mathématiques faisant appel à des notions connues d'électrochimie, de chimie de physique et d'électricité pour chaque élément constituant l'ensemble du système de production d'hydrogène. Cette démarche nous a permis d'envisager plusieurs possibilités d'interconnexions des éléments PV-PàC-SPE-PEMFC afin d'obtenir un résultat optimal, quantité d'hydrogène produit, asservi à un cahier de charge précis, puissance requise de la pile à combustible, mais aussi de rendre les modèles adaptés à d'autres systèmes et d'autres configurations.

Pour consolider l'idée d'un système de simulation de la production d'hydrogène solaire autonome, nous avons utilisé un modèle composé de plusieurs systèmes d'équations décrivant des phénomènes physiques pour l'estimation de l'énergie solaire globale reçue pour un site géographique donné. Le modèle développé prend en compte des caractéristiques géographiques du site comme la latitude, la longitude et l'altitude, les conditions météorologiques comme la température et le taux d'humidité et l'interaction avec l'atmosphère terrestre par l'introduction des équations décrivant les phénomènes d'atténuation

atmosphérique causés par les nuages et les aérosols. Cette démarche a été valorisée par une participation au Congrès International sur l'Environnement [8].

Aussi, nous avons montré comment on pouvait estimer la dose de rayonnement solaire en valeurs instantanées et en valeurs horaires et aussi le rayonnement quotidien pour un plan d'inclinaison arbitraire. De plus, nous avons vérifié la concordance du modèle de rayonnement avec des données mesurées pour le site de Ghardaïa (Algérie), le résultat obtenu, confirme la validité du modèle pour représenter globalement le phénomène de rayonnement solaire global, et la possibilité de l'exploiter pour accomplir d'autres types de calculs présentés au chapitre consacré au gisement solaire. En effet, nous avons mentionné que pour le dimensionnement des installations solaires, il est nécessaire d'obtenir la réception maximale du rayonnement solaire, cet objectif est atteint par l'élaboration d'un algorithme numérique permettant d'orienter les capteurs de manière à obtenir un angle d'incidence maximal. Nous avons montré que les capteurs solaires seront orientés dans la mesure du possible vers le Sud pour un site dans l'hémisphère Nord ou vers le Nord pour un site dans l'hémisphère Sud.

Au chapitre modélisation du panneau photovoltaïque, un modèle simple, mais performant est proposé pour simuler la courbe caractéristique et la performance d'un panneau photovoltaïque. Nous avons mis en évidence la dépendance entre le rendement électrique du panneau photovoltaïque la température et l'éclairement. A partir de ce résultat, nous avons réussi à mettre en corrélation le rayonnement solaire et le rendement du PV. Idéalement, le générateur photovoltaïque doit fonctionner dans les conditions qui s'approchent du point du maximum de puissance, pour des raisons d'efficacité et de performance, ce n'est pas le cas pour les systèmes réels, il faut alors asservir le fonctionnement du générateur aux caractéristiques de la charge.

Le troisième chapitre débute par une description brève et générale de la pile à combustible, principe de fonctionnement, éléments qui composent la pile, géométrie. Cette partie est essentielle pour comprendre les chapitres qui suivent.

Le quatrième chapitre repose sur la description purement thermodynamique de la pile PEMFC avec analyse des réactions chimiques qui s'y déroulent, et

estimation du rendement en puissance. Une analyse détaillée des modèles qui décrivent les surtensions au niveau des éléments d'une PàC à hydrogène, nous a permis de trouver une expression très aboutie de la tension délivrée. Aussi inclus, dans ce chapitre, une analyse électrochimique où nous expliquons la méthode à suivre pour estimer la tension théorique et les résistances électriques associées aux phénomènes de transfert de charge, de diffusion des espèces. Le modèle développé est utilisé pour estimer la tension réelle débitée par la pile et la simulation des courbes de polarisation. L'allure obtenue des courbes théoriques corrobore les données publiées. Le modèle validé est utilisé pour visualiser la courbe de polarisation en fonction des paramètres choisis, température et pression. L'influence de la composition en eau est introduite dans le modèle dynamique ainsi que le nombre de cellule mise en stack. Les observations effectuées vont dans le sens que les performances de la PàC s'améliorent avec l'augmentation de la pression, ainsi que l'ensemble des courbes de polarisation qui varie positivement. La densité de puissance maximale évolue positivement avec l'augmentation de la pression en raison du taux de la réaction chimique qui est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène et de l'oxygène. Il est intéressant de remarquer, que la puissance maximale correspond à un assez fort courant. Toutefois, l'efficacité est en baisse dans la région des courants forts, il est impératif de trouver un compromis entre puissance élevée et une grande efficacité.

Après avoir introduit la notion du circuit équivalent d'une PàC, nous avons amélioré la description dynamique de la pile en intégrant la dynamique liée à la circulation des gaz, hydrogène et oxygène. Un bilan énergétique simple établi à la base de considération thermodynamique est utilisé pour quantifier l'échange thermique en régime stationnaire. Après concertation sur la méthode de programmation du modèle de la PàC en mode transitoire, l'environnement dédié Matlab/Simulink a été utilisé pour arriver au schéma bloc de la pile à combustible à partir duquel une analyse de l'influence, en régime transitoire, des différents paramètres comme la pression la température et surtout la variation transitoire de la densité de courant a été effectuée. Cette étude a souligné la linéarité et la non linéarité respective des facteurs température et pression.

Deux chapitres sont consacrés à l'électrolyse de l'eau par membrane polymère solide (SPE). Le chapitre dédié à l'analyse thermodynamique a pour objet d'estimer l'énergie électrique idéale requise pour la production de l'hydrogène dans les conditions de l'électrolyse de l'eau à pression atmosphérique et à haute pression. Les approximations sont basées sur l'évaluation de l'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs de l'électrolyse de l'eau à diverses pressions et températures. Le modèle thermodynamique élaboré a été utilisé pour comprendre l'effet de la température et de la pression sur la tension requise pour l'électrolyse. Nous avons démontré que l'augmentation de la pression comme l'augmentation de la température induit une augmentation de la tension d'électrolyse. L'analyse thermodynamique a été valorisée par un article publié dans la « *Revue des Energies Renouvelables* » [24] et une communication à la « *Conférence Internationale sur le Génie des Procédés* » [25]. Le chapitre dédié à l'analyse électrochimique a pour objet une modélisation de la SPE. L'investigation théorique s'articule autour de l'application de l'équation de Butler-Volmer et la caractérisation du transport de l'eau à travers la membrane. On aboutit aux équations de surtension cathodique et anodique dont la précision est testée par comparaison avec les données publiées. Le modèle a été utilisé pour visualiser la forte influence de l'épaisseur de la membrane et de la densité de courant sur les performances électriques du système. Le résultat de cette recherche a été valorisé dans une publication dans la « *Revue des Energies Renouvelables* » [26]. Nous avons complété l'analyse thermodynamique et l'analyse électrochimique par la transposition des équations correspondantes en modules dans l'environnement Matlab/Simulink, cette démarche permet de s'affranchir de l'utilisation des équations analytiques et d'effectuer une analyse du système d'électrolyse en mode transitoire, le cas le plus proche de la réalité.

Les informations obtenues dans le sixième et le septième chapitre, modélisation de la SPE en module Simulink de la SPE, nous ont servi pour présenter les calculs expliquant les deux manières de produire l'hydrogène, à la fois à pression atmosphérique et à haute pression, et de proposer un modèle de stockage simple d'hydrogène basé sur l'équation de l'équation de Van der Waals. Il s'avère que l'utilisation d'une pompe pour augmenter la pression requiert moins

de puissance électrique que l'utilisation d'un compresseur, avec un gain de 15 % en kilowatts, ainsi dans un procédé de production d'hydrogène à moindre coût l'utilisation de pompe serait une solution avantageuse.

Au dernier chapitre, la synthèse de tous les modèles développés est utilisée pour le dimensionnement des composants des systèmes considérés, suivant des exécutions successives de routines d'optimisation. Elles permettent de définir la taille minimale de chaque composant, nécessaire à l'autonomie du système de production d'hydrogène.

Par souci de pragmatisme, nous avons exploité des données météorologiques réelles pour un site géographique, à partir desquelles un algorithme de couplage, basé sur les algorithmes génétiques, entre le panneau photovoltaïque et l'électrolyseur est testé. Nous aboutissons d'une part à l'identification des conditions opératoires propices au fonctionnement optimal de la PàC, et d'autre part au dimensionnement des composants du système. Les éléments clés du dimensionnement sont la technologie du panneau PV, la surface et le nombre de cellules de l'électrolyseur, la surface et le nombre de cellules de la PàC. La difficulté dans ce genre de problème, réside dans le choix du premier élément à dimensionner suite duquel les autres éléments sont optimisés pour correspondre au maximum de puissance. Pour le cas envisagé, production d'hydrogène, la procédure repose sur l'obtention d'informations sur la quantité d'hydrogène requise, demande du marché ou de la technique, et aussi sur le coût de développement alloué au projet.

L'approche que nous avons suggérée à pour ambition de servir comme outil d'analyse des composants PV-SPE-PEMFC, les modèles construits sont fidèles aux phénomènes et sont d'une flexibilité telle que d'autres améliorations peuvent être introduites. Aussi, l'aspect dynamique implémenté dans un environnement de calcul performant tel que Matlab/Simulink offre des possibilités diverses pour l'intégration des modèles dans une application en temps réel.

Le résultat obtenu nous encourage à développer un outil mathématique qui sert de système expert pour optimiser plus profondément les différentes parties du système PV-SPE-PEMFC, comme le choix du matériau et réduction des coûts de fabrication et d'utilisation, nous pouvons envisager par la mise en œuvre d'un banc

d'essai, d'observé et d'analyser le système dans une infrastructure électrique qui existe et en temps réel, et ainsi crée une synergie complète entre le modèle développé et son application.

BIBLIOGRAPHIE

Estimation du rayonnement solaire

1. Braun J. E., Mitchell J. C., Solar geometry for fixed and tracking surfaces, *Solar Energy*, Volume 31, Issue 5, Pages 439-444, 1983.
2. Capderou M., *Atlas Solaire de l'Algérie*, Tome 1, *Modèles Théoriques et Expérimentaux*, Office de Publications Universitaire, Algérie, 1988
3. Darula Stan, Kittler Richard, Gueymard Christian A., *Reference luminous solar constant and solar luminance for illuminance calculations*, Brief Note, *Solar Energy* 79, 559–565, 2005.
4. De Soto W., Klein S.A., Beckman W.A., *Improvement and validation of a model for photovoltaic array performance*, *Solar Energy*, Volume 80, Issue 1, January, Pages 78-88, 2006.
5. Duffie John A. & Beckman William A., *Solar engineering of thermal processes*, second edition, Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC, 1991.
6. <http://www.euroweather.net>, date de visite du site 01/09/2008.
7. Iqbal M., *An Introduction to solar radiation*, Academic Press Canada, 1983.
8. F. Hannane, B. Laoun, T. EL-Siadi, M. Boukadoum, L. Serir, *Estimation de l'Ozone en Algérie : Application de Modèle Empirique et Etude de l'Ozone Troposphérique dans l'Agglomération d'Alger*, Congrès International sur l'Environnement (CIE), Ghardaïa, 2007.
9. Van Heuklon Thomas K., *Estimating atmospheric ozone for solar radiation models*, *Solar Energy* Vol.22, pp.63-68, 1978.

Panneaux photovoltaïques

10. Eckstein Jürgen Helmut, *Detailed modelling of photovoltaic system components*, A thesis submitted in partial fulfilment of the requirement for the degree of Master of Science (Mechanical Engineering), University of Wisconsin – Madison, 1990.
11. Luque A., Hegedus S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Ed. J. Wiley, 2003.
12. PVSYST V4 - Software for photovoltaic Systems 4.33, <http://www.pvsyst.com/>

13. Townsend, Timothy U., *A method for estimating the long-term performance of direct-coupled photovoltaic systems*, A thesis submitted in partial fulfilment of the requirement for the degree of Master of Science (Mechanical Engineering), University of Wisconsin – Madison, 1989.

Electrolyse

14. Barbir F., *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*, Solar energy 78, 661-669, 2005.
15. Bard A.J. & Faulkner L.R., *Electrochimie Principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
16. Choi Pyoungho, Bessarabov Dmitri G., Datta Ravindra, *A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis*, Solid State Ionics 175, 535–539, 2004.
17. Fuel Cell, Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica 2007 Ultimate Reference Suite. Chicago: Encyclopædia Britannica, 2006.
18. Fimrite Jeffrey Anders, *Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes*, a thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree of Master of Applied Science in the Department of Mechanical Engineering, University of Victoria, 2004.
19. Friede W., *Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM*, Thèse de Doctorat à Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Electriciens de Grenoble et de l'Université de Karlsruhe, 2003.
20. Fuel Cell Handbook, (Seventh Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880, November 2004
21. Görgün Haluk, *Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 1, Pages 29-38, January 2006.
22. Jie, Peng, Seung Jae Lee, *Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature*, Journal of Power Sources 162, 1182-1191, 2006.
23. Ju Hyunchul, Meng Hua, Wang Chao-Yang, *A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 48, Issue 7, Pages 1303-1315, March, 2005.
24. Laoun B., *Thermodynamics aspect of high pressure hydrogen production by water electrolysis*, Revue des Energies Renouvelables, Vol.10, n°3, 435-444, 2007
25. Laoun B., *Some Thermodynamics aspect of high pressure hydrogen production by water electrolysis*, Conférence Internationale sur le Génie des Procédés, Béjaïa, les 28, 29 et 30 Octobre 2007
26. Laoun B., M. Belhamel, W. Naceur, L. Serir, *Electrochemical Aided Model to Study Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis*, Revue des Energies Renouvelables Vol. 11 N°2 , 267 – 276, 2008.

27. Larminie James & Dicks Andrew, *Fuel Cell Systems Explained*, second edition, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2003.
28. LeRoy Rodney L., Christopher T. Bowen, The thermodynamics of aqueous water electrolysis, *J.Electrochem.Soc.*, 1954-1962, September, 1980.
29. Ni Meng, Leung Micheal K.H., Leung Dennis Y.C., *Electrochemistry Modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis for Hydrogen Production*, WHEC 16 Lyon /13-16 June, 2006.
30. Ni Meng, Leung Michael K.H., Leung Dennis Y.C., *Parametric study of solid oxide fuel cell performance*, *Energy Conversion and Management*, Volume 48, Issue 5, Pages 1525-1535, May ,2007.
31. Onda Kazuo, Takahiro Kyakuno, Kikuo Hattori, Kohei Ito, Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis, *Journal of Power Sources* 132, 64–70, 2004.
32. Papagiannakis Ioannis, *Studying and Improving the Efficiency of Water Electrolysis Using a Proton Exchange Membrane Electrolyser*, Mechanical Engineering Thesis, STRATHCLYDE UNIVERSITY, 2005.
33. Prince-Richard Sébastien, *A Techno-Economic Analysis of Decentralized Electrolytic Hydrogen Production for Fuel Cell Vehicles*, Thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Applied Science (Mechanical Engineering), University of Victoria – Canada, 2004.
34. Ramousse J., Deseure J., Lottin O., Didierjean S., Maillet D., *Modeling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell*, *Journal of Power Sources* 145, 416-427, 2005.
35. Smith J. M., Van Ness H.C., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Third edition, International student edition, McGraw-Hill Book Company, 1985.
36. Spang Bernhard, *IAPWS Equations for Transport Properties and Surface Tension of Water and Steam*, <http://www.cheresources.com/iapwsif97.shtml>, last visited site 2006.
37. Stevens Philippe, *Pile à combustibles*, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie électrique, D3340, 2001.
38. Oystein Ullberg, *Stand alone power systems for the future: optimal design, operation & control of solar-hydrogen energy systems*, Ph.D.dissertation, Department of thermal Energy and Hydropower, Norwegian University of Science and Technology Trondheim, December, 1998.
39. Water Electrolysis, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed., Wiley-VCH, 2004.

Pile à Combustible

40. Amphlett J. C., Baumert R. M., Mann R. F., B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, *Parametric modelling of the performance of a 5-kW proton-exchange membrane fuel cell stack*, Journal of Power Sources, Volume 49, Issues 1-3, Pages 349-356, April 1994.
41. Amphlett J. C., R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge and A. Rodrigues, *A Model Predicting Transient Responses of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of Power Sources, Vol. 61, No. 1-2, pp. 183-188, July-Aug., 1996.
42. Balkin Andrew Richard, *Modelling a 500 W polymer electrolyte membrane fuel cell*, thesis submitted in partial fulfilment of the requirement for the Degree of Bachelor of Engineering, University of Technology, Sydney Faculty of Engineering, June, 2002.
43. Bard A.J. & Faulkner L.R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley and sons, 2001.
44. C. Berger, *Handbook of Fuel Cell Technology*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ, 1968.
45. Bernardi D. M. & M.W. Verbrugge, *Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte*, AIChE journal, 37(8) : 1151-1163, 1991.
46. Bernardi D. M. & M.W. Verbrugge, *A mathematical model of the solid polymer-electrolyte fuel cell*, Journal of the Electrochemical Society, 139(9) : 2477-2491, 1992.
47. T. Berning, N. Djilali , *Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study*, Journal of Power Sources, Volume 124, Issue 2, Pages 440 – 452, November, 2003.
48. Brett Christopher M.A. & Ana Maria Oliveira Brett, *ELECTROCHEMISTRY, Principles, Methods, and Applications*, Oxford New York Tokyo, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1994
49. Cooper K.R., Ramani Vijay, Fenton James M., Russell Kunz H., *Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Scribner Associates, 2005
50. Correa, J.M.; Farret, F.A.; Canha, L.N.; Simoes, M.G., *An Electrochemical-Based Fuel Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach*, Industrial Electronics, IEEE Transactions on Volume 51, Issue 5, Pages: 1103 – 1112, Oct. 2004
51. Cownden R, Nahon M, Rosen MA., *Modelling and analysis of a solid polymer fuel cell system for transportation applications*, International Journal of Hydrogen Energy 26, 615–623, 2001.
52. Eaton Brandon M., *One Dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane*, Master Thesis of Science in Mechanical Engineering , Blacksburg, Virginia, May 9, 2001

53. El-Sharkh M.Y., A. Rahman, M.S. Alam, P.C. Byrne, A.A. Sakla, T. Thomas, *A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications*, Journal of Power Sources, Volume 138, Issues 1-2, Pages 199-204, 15 November 2004
54. Fontès Guillaume, *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*, Thèse présentée pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE Spécialité: Génie électrique, 2005.
55. Fowler MW, Mann RF, Amphlett JC, Peppley BA, Roberge PR., *Incorporation of voltage degradation into a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, 106:274–83, 2002.
56. Gellings PJ. & Bouwmeester H.J.M., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, University of Twente Laboratory for Inorganic Materials Science Enschede, The Netherlands, 1996.
57. Guvelioglu Galip H., Harvey G. Stenger, *Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells*, Journal of Power Sources, Volume 147, Issues 1-2, Pages 95-106, 9 September 2005
58. Haddad Ahmad, Rachid Bouyekhf, Abdellah El Moudni, Maxime Wack, *Non-linear dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, Volume 163, Issue 1, Pages 420-432, 7 December 2006
59. J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperriere, F. Laurencelle, T.K. Bose, *Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications*, International Journal of Hydrogen Energy 26, 625–629, 2001.
60. Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., and Engleman R.R., *Fuel Cells A Handbook (Revision 3)*, U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center. January 1994
61. Inzelt G., Pineri M., Schultze, J. W. and Vorotyntsev M. A., *Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects*; Electrochimica Acta 45, 2403-2421, 2000
62. Jalani Nikhil H., *Development of Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes for Higher Temperature PEM Fuel Cells*, A Dissertation Submitted to the Faculty of WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE In partial fulfillment of the requirement for the Degree of Doctor of Philosophy In Chemical Engineering, March 2006.
63. Ju Hyunchul, Wang Chao-Yang, *Experimental Validation of a PEM Fuel Cell Model by Current Distribution Data*, Journal of The Electrochemical Society, 151(11), A1954-A1960, 2004
64. Kim J., S.M. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin, [Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation](#), Journal of Electrochemical Society, 142, 2670, 1995
65. Laurencelle F., R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, A. Laperrière, *Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack*, FUEL CELLS 1, No. 1, 2001.

66. Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi, Haroun A.K. Shahad Al-Janabi, *Parametric and optimization study of a PEM fuel cell performance using three-dimensional computational fluid dynamics model*, Renewable Energy, Volume 32, Issue 7, Pages 1077-1101, June 2007
67. Mann Ronald F., John C. Amphlett, Michael A. I. Hooper, Heidi M. Jensen, Brant A. Peppley, Pierre R. Roberge, *Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, Volume 86, Issues 1-2, Pages 173-180, March 2000.
68. Marr Curtis, Li Xianguo, *Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, Volume 77, Issue 1, 1, Pages 17-27, January 1999.
69. Christos N. Maxoulis, Dimitrios N. Tsinoglou, Grigorios C. Koltsakis, *Modeling of automotive fuel cell operation in driving cycles*, Energy Conversion and Management 45, 559–573, 2004.
70. Missen Ronald W., Mims Charles A. & Saville Bradley A., *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
71. J. Padullés, G. W. Ault, J. R. McDonald, *An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation*, Journal of Power Sources, Volume 86, Issues 1-2, Pages 495-500, March 2000
72. Éric Peyrelade, *Élaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux, PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement par CO : étude d'alliages et base de platine-molybdène et de platine-tungstène*, Thèse de Doctorat de INPG, Spécialité : Électrochimie, Institut National Polytechnique de Grenoble, 03 Juin, 2005.
73. Ramousse Julien, *Transferts couples masse charge chaleur dans une cellule de pile à combustible à polymère*, Thèse de doctoral, Institut National Polytechnique de Lorraine, Spécialité: Mécanique et énergétique, 2005.
74. Raton Boca, *The CRC Handbook of Thermal Engineering*, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2000.
75. Rowe A, Li X. *Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources;102:82–96, 2001.
76. Ioannis Papagiannakis, *Studying and Improving the Efficiency of Water Electrolysis Using a Proton Exchange Membrane Electrolyser*, Mechanical Engineering Thesis, STRATHCLYDE UNIVERSITY, 2005.
77. S. M. Senn, D. Poulikakos, *Polymer Electrolyte Fuel Cells with Porous Materials as Fluid Distributors and Comparisons with Traditional Channeled Systems*, Transactions of the ASME, Vol. 126, June 2004.
78. Siegel NP, Ellis MW, Nelson DJ, von Spakovsky MR, *A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport*, Journal of Power Sources ;128(2):173–84, 2004.
79. Spakovsky M. R. von, B. Olsommer, *Fuel cell systems and system modeling and analysis perspectives for fuel cell development*, Energy Conversion and Management, Volume 43, Issues 9-12, Pages 1249-1257 June-August 2002.

80. Springer T. E., Zawodzinski T. A. & Gottesfeld S., *Polymer electrolyte fuel cell Model*, Journal of the Electrochemical Society, 138(8), 2334-2342, 1991.
81. Thampan Tony, Malhotra Sanjiv, Zhang Jingxin, Datta Ravindra, *PEM fuel cell as a membrane reactor*, Catalysis Today,67, pages 15–32, 2001.
82. J. Wishart, Z. Dong, M. Secanell, *Optimization of a PEM fuel cell system based on empirical data and a generalized electrochemical semi-empirical model*, Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 2,Pages 1041-1055, 27 October 2006
83. Hao Wu, Peter Berg, Xianguo Li, [Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells](#), Journal of Power Sources, Volume 165, issue 1, Pages 232 – 243, 25 February 2007.
84. Yerramalla S, Davari A, Feliachi A, Biswas T., *Modeling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell*, Journal of Power Sources ;124(1):104–13, 2003

Transfert de matière

85. Alonso Marcelo & Finn Edward J., Physique Générale, Tome I, Mécanique, InterEditions, Paris, 1977
86. Bird R.Byron, Stewart Warren E. & Lightfoot Edwin N., *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, Inc. 1960
87. Bird R.Byron, Stewart Warren E. & Lightfoot Edwin N., *Transport phenomena*, second edition, John Wiley & Sons, Inc. 2002
88. Krishna R. & Wesselingh J. A., *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*, Review article number 50, Chemical Engineering Science, Vol. 52, No. 6, pp. 861-911, 1997
89. Taylor Ross & Krishna R., *Multicomponent Mass Transer*, John Wiley & Sons, Inc. 1993

Autres

90. Mitsuo Gen, Runwei Cheng, *Genetic Algorithms and Engineering Optimization (Engineering Design and Automation)*, Publisher: Wiley-Interscience, 1997
91. Simulink is a product of The Mathworks, 3 Apple Hill Drive, Natick, MA 01760-2098, USA. <http://www.mathworks.com/>.

INDEX PAR AUTEUR

Amphlett,110, 111, 129, 130
Arrhenius,179
Balkin,102, 103, 105
Berning,110, 140
Braun,43
Butler-Volmer,178
Capderou,26, 27, 36, 39, 49, 52
Chahine,110
Choi,177, 186
Corrêa,122
Cownden,110
DeSoto,47, 48
Djilali,110
Dufie,49, 52, 53, 57
Eckstein,58, 67
El-Sharkh,152
Faraday,164, 177, 203
Gorgun,220
Iqbal,25, 27
Ju179, 180, 185
Leroy,167, 170, 252
Maxoulis,110, 114, 147
Ni 184, 186, 190
Onda,167, 170, 173, 174, 202, 211, 252
Padullés,136, 137
Ramousse,181, 182
Smith,167, 169, 170, 211
Spang,171, 173, 253
Townsend,58, 60, 64, 69
Ulleberg,203
Van der Waals,220, 221
Verbrugge,109

INDEX PAR SUJET

A

albédo, 35, 39, 41, 42, 45, 46, 54, 55, 56
anode, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 84, 86,
87, 88, 91, 106, 107, 109, 113, 114,
116, 123, 124, 125, 126, 127, 128,
129, 137, 139, 142, 143, 144, 145,
162, 163, 176, 177, 178, 179, 180,
181, 182, 184, 185, 187, 189
atténuation, 31, 32, 33, 52

C

cathode, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 84,
86, 87, 91, 99, 107, 109, 113, 114,
124, 125, 126, 127, 128, 129, 139,
142, 143, 146, 163, 176, 177, 179,
180, 181, 182, 184, 185, 187, 189, 220
cellule, 57, 58, 59, 66, 67, 69, 70, 71, 74,
75, 77, 80, 81, 105, 106, 107, 108,
109, 111, 112, 114, 116, 123, 131,
132, 133, 149, 162, 163, 164, 165,
166, 167, 175, 176, 180, 181, 182,
183, 186, 187, 188, 189, 199, 207,
216, 218, 224, 234, 236, 239, 241,
242, 246
chaleur, 18, 20, 32, 33, 69, 70, 74, 75,
93, 109, 151, 166, 167, 190, 191, 210,
211, 242
cinétique, 89, 108, 123, 124, 175, 178,
189, 210
coefficients de correction, 53, 55

conduction électronique, 75, 88, 176
conduction protonique, 117, 118, 119
couche, 18, 33, 77, 79, 84, 87, 88, 89,
128, 129, 135, 236
courant de court circuit, 65, 72, 73

D

densité de courant, 111, 112, 119, 122,
125, 148, 157, 158, 159, 160, 163,
177, 178, 179, 181, 183, 188, 189,
196, 198, 203, 205, 206, 207, 208,
209, 216, 236, 239, 242, 247
diffus, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 48, 53,
54

E

eau, 18, 19, 75, 81, 84, 85, 86, 87, 88,
90, 91, 92, 93, 94, 99, 101, 102, 103,
104, 105, 114, 116, 118, 121, 122,
131, 138, 139, 140, 142, 143, 144,
145, 146, 148, 151, 160, 162, 164,
165, 167, 168, 169, 171, 172, 173,
174, 175, 176, 177, 178, 179, 180,
181, 182, 183, 184, 187, 188, 189,
190, 191, 192, 193, 194, 195, 196,
197, 198, 199, 200, 201, 202, 203,
211, 212, 213, 215, 216, 246, 249
électrochimique, 19, 22, 74, 77, 80, 84,
89, 91, 92, 97, 106, 107, 108, 109,
111, 116, 137, 164, 166, 175, 177,
178, 181, 183

électrode, 75, 79, 80, 88, 107, 113, 123, 124, 125, 161, 175, 177, 178, 184, 187, 189

électrolyse, 19, 22, 107, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 186, 187, 188, 189, 191, 192, 193, 201, 202, 210, 212, 213, 215, 216, 220, 249

G

gisement solaire, 218

H

hydrogène, ii, 18, 19, 20, 21, 22, 75, 79, 80, 82, 85, 87, 88, 91, 92, 93, 97, 98, 102, 105, 106, 110, 113, 114, 116, 122, 123, 126, 127, 128, 131, 134, 136, 137, 138, 144, 148, 157, 160, 161, 163, 164, 166, 167, 168, 175, 176, 177, 193, 197, 198, 202, 203, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 215, 216, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 236, 238, 239, 241, 244, 246, 247, 248

I

ionique, 75, 79, 80, 82, 87, 88, 89, 176, 181, 188

M

MEA, 75, 80

membrane, 19, 21, 22, 74, 75, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90,

97, 98, 106, 109, 114, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 125, 126, 129, 131, 133, 160, 162, 163, 175, 176, 177, 178, 180, 181, 182, 183, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 200, 201, 216, 236, 239, 240, 241

membrane polymère solide, 19, 21, 22, 160, 175, 176, 181, 201

Modèle anisotropique, 36, 37

Modèle circumsolaire, 36, 37

Modèle isotropique, 36, 37

modélisation, 36, 37, 57, 59, 60, 90, 108, 109, 110, 116, 127, 129, 134, 135, 181, 184, 233

N

Nafion, 81, 82, 84, 85, 86, 89, 90, 118, 119, 120, 131, 160, 177, 178, 181, 182, 183, 184, 187, 200, 201, 216, 236, 241

P

PAC, 18, 20, 22, 74, 76, 77, 100, 111, 112, 116, 123, 125, 129, 131, 132, 133, 135, 138, 139, 140, 142, 143, 144, 148, 241, 242, 243

panneaux photovoltaïques, 20, 21, 57, 65

PEMFC, 79, 80, 81, 83, 89, 92, 95, 97, 108, 110, 111, 115, 116, 149, 151, 152, 175, 181, 224, 225, 239, 241, 242

perfluorosulfonique, 81, 83

photovoltaïque, 21, 22, 23, 44, 47, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 62, 64, 66, 67, 73, 224, 232, 234, 236, 245

Photovoltaïque, 20, 57

pile à combustible, 18, 19, 20, 21, 22, 74, 75, 80, 81, 84, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 101, 102, 104, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 116, 117, 122, 123, 134, 136, 139, 151, 156, 157, 166, 175, 178, 181, 193, 206, 224, 239, 246

R

rayonnement direct, 32, 34, 35, 36, 38, 39, 47, 53

Rayonnement direct, 34

rayonnement global, 34, 35, 36, 38, 39, 47, 49, 226

Rayonnement hors atmosphère, 27

résistance ohmique, 119, 135

S

SPE, 19, 20, 22, 162, 163, 164, 175, 176, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 188, 189, 190, 191, 193, 207, 216, 218, 219, 224, 225, 232, 235, 236, 238, 249

stack, 75, 131, 149, 199, 239, 246

stockage, ii, 20, 21, 202, 220, 221, 222, 223, 238, 244, 248

surtension, 97, 98, 107, 114, 115, 118, 122, 123, 135, 153, 154, 179, 181, 182, 185, 186

T

taux d'hydratation, 118, 119, 120, 121