

Université Lille 1 – Sciences et Technologies

Ecole Doctorale SPI 072

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

En

Automatique, Génie Informatique, Traitement de Signal et des Images

Par

Pierre Olivier

Intitulée

Modélisation et analyse du comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM soumis à des sollicitations intermittentes : Approche Bond Graph

(N° ordre 42194)

Soutenue publiquement le 14 Décembre 2016 devant le jury d'examen :

Président	Pr. Daniel HISSEL	Université de Bourgogne Franche- Comté
Rapporteur	Pr. Wolfgang BORUTZKY	Bonn-Rhein-Sieg University (Germany)
Rapporteur	Pr. Yann BULTEL	INP Grenoble
Membre	Dr. Fabien AUPRETRE	Areva H2Gen
Membre	Dr. Marion CHANDESRIS	CEA Grenoble
Directeur	Pr. Belkacem OULD BOUAMAMA	Université de Lille 1
Invité/Encadrant	Ing. Cyril BOURASSEAU	CEA Grenoble

Thèse préparée au

CEA Grenoble au sein du Laboratoire d'Evaluation Economique des Procédés et
Démonstrateurs (DRT-LITEN-DTBH-SCSH-L2ED)

17 avenue des Martyrs
38054 Grenoble Cedex 9

et au

Centre de Recherche en Informatique, Signal et Automatique de Lille (CRISTAL), UMR
CNRS 9189, Avenue Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	1
RESUME.....	4
ABSTRACT	5
REMERCIEMENTS.....	6
GLOSSAIRE	8
INTRODUCTION GENERALE	9
1. CHAPITRE 1 : POSITIONNEMENT DE LA THESE ET ETAT DE L'ART.....	12
1.1 INTRODUCTION	13
1.2 CONTEXTE ENERGETIQUE : INTERET POUR L'ELECTROLYSE ET LE COUPLAGE A DES SOURCES ELECTRIQUES INTERMITTENTES	13
1.3 INTERET DE LA MODELISATION.....	17
1.3.1 <i>Description du système électrolyse</i>	17
1.3.2 <i>Objectifs de la thèse.....</i>	31
1.3.3 <i>Quel modèle pour quel usage ?</i>	32
1.4 ETAT DE L'ART SUR LA MODELISATION DE SYSTEMES D'ELECTROLYSE	33
1.4.1 <i>Classification proposée pour l'analyse des modèles existants.....</i>	34
1.4.2 <i>Modélisation de systèmes d'électrolyse.....</i>	36
1.4.3 <i>Conclusion sur l'état de l'art</i>	68
1.5 POSITIONNEMENT DE LA THESE	68
1.5.1 <i>Cahier des charges de modélisation</i>	68
1.5.2 <i>Approche et échelles de modélisation retenues</i>	69
1.5.3 <i>Intérêt des Bond Graph.....</i>	70
1.6 CONCLUSIONS.....	71
2. CHAPITRE 2 : FORMALISME BOND GRAPH POUR LA MODELISATION DE SYSTEMES D'ELECTROLYSE PEM	73
2.1 INTRODUCTION	74
2.2 PRESENTATION DU FORMALISME BOND GRAPH.....	74
2.2.1 <i>Introduction aux Bond Graphs.....</i>	74
2.2.2 <i>Éléments Bond Graph.....</i>	76
2.2.3 <i>Notion de causalité.....</i>	77
2.2.4 <i>Causalité des différents éléments Bond Graph.....</i>	78
2.2.5 <i>Les avantages du Bond Graph dans le cadre de la modélisation d'un système d'électrolyse PEM</i>	79
2.3 DESCRIPTION DU SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM	79
2.4 DEVELOPPEMENT DU MODELE	80
2.4.1 <i>Word Bond Graph</i>	81
2.4.2 <i>Modèle bond graph du système d'électrolyse.....</i>	82
2.4.3 <i>Modèles mathématiques déduits du Bond Graph : les schémas blocs</i>	105
2.4.4 <i>Intégration du contrôle.....</i>	106
2.5 VALIDATION DU MODELE.....	108
2.5.1 <i>Identification des paramètres électrochimiques du stack.....</i>	109

2.5.2	<i>Identification des autres paramètres du modèle</i>	111
2.5.3	<i>Validation du modèle sur un profil intermittent</i>	118
2.5.4	<i>Validation du contrôle du système</i>	121
2.5.5	<i>Discussions et perspectives d'amélioration du modèle</i>	123
2.6	CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET UTILISATION DU MODELE	125
3.	CHAPITRE 3 : ANALYSE DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM	127
3.1	INTRODUCTION	128
3.2	ANALYSE DES DIFFERENTES DYNAMIQUES DU SYSTEME ET ENJEUX LIES A UN FONCTIONNEMENT INTERMITTENT	129
3.2.1	<i>Fonctionnement intermittent : quelles sources d'intermittence ?</i>	129
3.2.2	<i>Analyse des différentes dynamiques du système</i>	132
3.2.3	<i>Enjeux spécifiques liés à la perméation des gaz et à la production de vapeur..</i>	141
3.2.4	<i>Les problématiques spécifiques des phases d'arrêt-démarrage-stand-by</i>	146
3.2.5	<i>Temps de réponse du système, capacité de suivi de charge et nécessité de stockage tampon</i>	149
3.2.6	<i>Résumé des enjeux liés à un fonctionnement intermittent</i>	152
3.3	ANALYSE DETAILLEE POUR LES DIFFERENTES DYNAMIQUES ET LEURS ENJEUX ASSOCIES CONCERNANT LA CONCEPTION DU SYSTEME	153
3.3.1	<i>Définition des profils de sollicitation</i>	153
3.3.2	<i>Vecteurs de variations accessibles avec le modèle</i>	155
3.3.3	<i>Configuration de référence et premiers résultats</i>	156
3.3.4	<i>Comportement thermique</i>	160
3.3.5	<i>Comportement fluidique</i>	166
3.3.6	<i>Comportement électrique du système</i>	171
3.3.7	<i>Perméation des gaz</i>	176
3.3.8	<i>Synthèse des modifications de conception évaluées et perspectives</i>	179
3.4	SIMULATIONS LONG-TERME ET PERSPECTIVES POUR LA MISE EN ŒUVRE D'ANALYSES TECHNICO-ECONOMIQUES	182
3.4.1	<i>Simulations long-terme</i>	182
3.4.2	<i>Perspectives pour la mise en œuvre d'analyses technico-économiques</i>	184
3.5	CONCLUSIONS, CONTRIBUTIONS ET PERSPECTIVES	189
4.	CHAPITRE 4 : ANALYSE DES CONDITIONS DE SURVEILLABILITE STRUCTURELLE DU SYSTEME D'ELECTROLYSE	191
4.1	INTRODUCTION	192
4.2	DEFINITION ET INTERET DE L'ANALYSE STRUCTURELLE	192
4.3	ANALYSE DES CONDITIONS DE SURVEILLABILITE D'UN SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM	194
4.3.1	<i>Supervision d'un système industriel</i>	194
4.3.2	<i>Intérêt pour le système d'électrolyse</i>	195
4.3.3	<i>Les Relations de Redondances Analytiques</i>	196
4.3.4	<i>Algorithme de génération des RRA à partir d'un modèle Bond Graph</i>	197
4.3.5	<i>Etape de décision des conditions de surveillabilité</i>	201
4.3.6	<i>Informatisation et placement de capteurs supplémentaires</i>	202
4.3.7	<i>Implémentation numérique</i>	206

4.3.8	<i>Analyse des conditions de surveillabilité du système d'électrolyse PEM complet</i>	
	207	
4.4	CONCLUSIONS, CONTRIBUTIONS ET PERSPECTIVES	210
5.	CONCLUSIONS GENERALES	211
5.1	BILAN	211
5.2	APPORT DE LA THESE	212
5.3	PERSPECTIVES	212
ANNEXES		215
ANNEXES DU CHAPITRE 1		215
	<i>Modèles supplémentaires analysés dans le cadre de l'état de l'art</i>	215
ANNEXES DU CHAPITRE 2		216
	<i>Problématiques diphasiques non considérées au sein du modèle</i>	216
	<i>Modèles supplémentaires développées</i>	216
	<i>Détails sur le modèle Simulink®</i>	219
	<i>Éléments de validation supplémentaires</i>	220
	<i>Glossaire</i>	224
ANNEXES DU CHAPITRE 3		229
	<i>Modèle Bond Graph du stockage tampon et dimensionnement</i>	229
	<i>Résultats de simulation supplémentaires à la semaine</i>	230
	<i>Résultats de simulations supplémentaires à l'année</i>	232
ANNEXE DU CHAPITRE 4		233
	<i>Pourquoi les Bond Graphs pour la surveillance ?</i>	233
	<i>Propriétés structurelles d'observabilité et commandabilité</i>	234
LISTE DES TABLEAUX		240
LISTE DES FIGURES		243
BIBLIOGRAPHIE		248

RESUME

Modélisation et analyse du comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM soumis à des sollicitations intermittentes : Approche Bond Graph

Dans un contexte établi de transition énergétique et écologique, l'électrolyse de l'eau est une technologie qui permet de répondre à deux problématiques cruciales. D'une part, répondre au besoin en stockage d'énergie lié à l'intégration de sources intermittentes sur les réseaux électriques, qu'ils soient interconnectés ou non. D'autre part, répondre à la croissance de la demande en hydrogène, liée aux marchés naissants de l'hydrogène énergie, notamment en tant que carburant de substitution des combustibles fossiles. La nature des besoins liés au développement de la technologie d'électrolyse implique des sollicitations intermittentes dont les impacts quant au fonctionnement du système sont encore méconnus.

Dans ce contexte, la modélisation est un outil essentiel afin de comprendre ces problématiques et en proposer une analyse exhaustive. En ce sens, un état de l'art des travaux existants de modélisation des technologies d'électrolyse basse-températures PEM et alcaline a été réalisé. Ce dernier, basé sur une méthodologie de classification spécifique a permis de mettre en évidence le peu de modèles intégrant l'ensemble des dynamiques et des composants d'un système d'électrolyse. Une grande majorité d'entre eux consistent à représenter uniquement le stack sans intégrer les éléments de « Balance of Plant » l'accompagnant nécessairement.

En ce sens, et face aux manques de la littérature quant à la modélisation à l'échelle système de la technologie d'électrolyse PEM, un nouveau modèle est développé. Pour cela, le formalisme de modélisation graphique Bond Graph est utilisé, notamment en raison de sa capacité à représenter tout type d'échange énergétique de manière unifiée. Les modèles Bond Graph ainsi constitués pour chacun des composants du système ont ensuite été traduits en schéma-blocs. Ces derniers, ainsi que l'ensemble des lois de contrôles qui leur sont associées ont été implémentés à travers une interface de simulation sur Simulink®. Le modèle développé permet ainsi de représenter l'intégralité d'un système d'électrolyse PEM, ses différents composants et lois de contrôle associées. Il est validé, domaine physique par domaine physique et pour plusieurs profils de sollicitation, sur la base du comportement dynamique d'une installation semi-industrielle disponible au CEA. La constitution de bibliothèques de modèles pour chaque composant du système, à la fois en Bond Graph et sous forme de schéma-blocs, confère au modèle un caractère adaptable et hautement configurable.

Ce modèle est ensuite utilisé pour identifier et comprendre les enjeux liés à une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM d'un point de vue de l'efficacité du système, de sa flexibilité et de sa capacité de suivi de charge, de sa fiabilité, de sa sûreté ou encore de sa durabilité. Différentes modifications de conception sont simulées et évaluées à la lumière de ces différents enjeux. L'intérêt et l'utilisation du modèle sont ainsi démontrés dans le cadre de l'évaluation quantitative des impacts de modification de conception sur le comportement dynamique du système, et ce pour différentes échelles de temps.

Finalement, le modèle Bond Graph est exploité d'un point de vue de ses propriétés structurelles afin d'analyser les conditions de surveillabilité d'un système d'électrolyse PEM. Cette démarche est réalisée sur un sous-système particulier à valeur d'illustration afin de proposer une ouverture sur ce type de travaux quasi inexistant pour la technologie d'électrolyse en comparaison avec la technologie pile à combustible.

Mots Clefs : Modélisation, Electrolyse, Hydrogène, Bond Graph, Dynamique, PEM, Stockage.

ABSTRACT

Modelling and analysis of the dynamic behaviour of a PEM electrolysis system under intermittent operating mode: a Bond Graph approach

Within a context of energetic and ecologic transition, PEM Electrolysis is a technology which enables to face two major challenges: (i) Fulfill the need of energy storage caused by the integration of intermittent energy sources on electricity networks whatever interconnected they are; (ii) Cope with the growing need of carbon free hydrogen caused by the future market applications of hydrogen energy, in particular as a substituting fuel for mobility. These particular needs, regarding electrolysis technology development, involve an intermittent operating mode whose impacts on the dynamic behavior of the system remain unknown.

Modelling is a critical tool to understand these issues and provide a thorough analysis. A bibliographic analysis was carried out to identify existing models. State of the art highlights that, although it is critical for the conception of such systems, only a few models take into account the dynamic of the whole system including BoP (balance of plant : circulating pumps, temperature regulation system, gas purification system, etc.). Furthermore, models do not describe all the energies involved in such systems (electrical, thermal, chemical, and fluidic). For these reasons, the aim of this thesis is to build a multiphysic and dynamic model of a hydrogen production system by PEM electrolysis in order to analyze the behavior of the whole system, including BoP, when operated under intermittent solicitation. The model is first developed under a graphical formalism called the Bond Graph. This graphical modelling formalism is selected especially based on its ability to represent any kind of power exchange in a unified way. The Bond Graph models of each component are then transcribed into block diagrams and implemented, as well as all associated control laws, into simulation software Simulink®. The model enables to represent the whole system including balance of plant and associated control laws. It is validated on the dynamic behavior of an experimental device available in CEA. The development of models libraries for each component of the system, both under Bond Graph and block diagram format, enables to obtain a generic tool to analyze the dynamic behavior and the structural properties of PEM electrolysis systems.

The model is then used in order to identify and understand the issues related to intermittent operation of a PEM electrolysis system. These issues are related to system efficiency, flexibility, reliability, safety and durability. Regarding these issues, some design changes are simulated and assessed. The usefulness of the model is shown by assessing at least qualitatively all impacts of a design change on the dynamic behavior of the system. Moreover, these impacts are assessed for different time scale, from few seconds to a year.

Finally, the Bond Graph model and its structural properties enable to perform diagnosis and monitorability analyses of a PEM electrolysis system. These analyses are performed on a subsystem in order to create opportunities to achieve such kind of works, which does not exist yet for electrolysis technology compared to fuel cell technology.

Keywords: Modelling, Electrolysis, Hydrogen, Bond Graph, Dynamic, PEM, Storage.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier Cyril Bourasseau pour avoir été l'encadrant au jour le jour dont j'avais besoin. Merci de m'avoir rassuré quand c'était nécessaire. Merci de m'avoir bousculé quand c'était nécessaire. Merci, surtout, de m'avoir accompagné jusqu'au bout et ce malgré les nombreuses difficultés rencontrées.

Ensuite, j'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Belkacem Bouamama, toujours disponible malgré la distance. Je me suis mis en danger en menant des travaux de thèse sur un domaine d'expertise qui n'était pas le mien en commençant. Cet état de fait anxiogène a été vite balayé par sa bienveillance et sa pédagogie. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée durant ces trois années.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du L2ED qui m'a accueilli durant ces trois années, Isabelle Noiro, Bénédicte Champel, Benjamin Guinot, Florent Montignac, Elise Monnier, Vincent Lacroix, Aymeric Brunot, Isabelle Maillot sans oublier tous les « non permanents » en particulier Adil Makhoukh, Florence Wagner, Mathias Lopez, Alexandre Chabert, Amélia Nadal et Marion Dubacque. Merci pour votre gentillesse et votre humanisme. Une mention spéciale à ma co-bureau, Julie Cren, avec qui la vie commune au sein du bureau fut des plus agréables.

Je remercie mes anciens encadrants de stage au CEA, Alastair Magnaldo et Philippe Marc à Marcoule puis Séverine Dautremont et Alain Le Duigou (et par extension Jean-Guy Devezeaux) à Saclay qui m'ont donné le goût de la recherche, ce qui m'a poussé à entreprendre une thèse au sein de cette très grande maison.

J'adresse mes remerciements à Julie Mougine, Patrice Tochon, Florence Lefevbre-Joud et Florence Lambert pour m'avoir permis de mener ces travaux de thèse au sein de leur service, département, institut. J'en profite également pour remercier Sarah Loraux, Sabrina Megias et Joséphine Delogu dont le professionnalisme m'a épargné bien des soucis.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes du CEA avec qui j'ai échangé de près ou de loin durant ces trois années : Mathias Gérard, Frédéric Fouda-Ouna, Christine Mansilla, Guillaume Serre, Albin Chaise, Olivier Gillia, Franck Bourry, Francois le Naour, Pierre Serre Combe et bien d'autres. J'adresse en particulier un remerciement spécial à Pierre Baurens pour son accompagnement tout au long d'une première année bien difficile.

J'en profite également pour remercier les membres de mon Jury de thèse qui ont accepté d'évaluer ces travaux Daniel Hissel, Yann Bultel, Wolfgang Borutzky, Fabien Aupretre et surtout Marion Chandesris, avec qui les échanges furent systématiquement très enrichissants.

Je remercie mes amis Nantais, les historiques, ainsi que les Basiles avec qui les retrouvailles ont rythmées ces trois années de thèse. Sans forcément s'en rendre compte, ils ont souvent fait office de soupape de décompression !

Je remercie ma famille, en particulier, mes parents et mes sœurs, Morgane, Charlotte et Daphnée. Mes retours réguliers à la maison furent des grandes bouffées d'oxygène lors des périodes où j'avais la tête littéralement sous l'eau.

Enfin, je remercie Valentine, pour son soutien inconditionnel durant ces trois années et ce malgré la distance physique qui nous séparait. La perspective d'une vie à deux à la suite de ces travaux thèse aura été, sans aucun doute, un des éléments de motivation les plus puissants qu'il m'ait été donné de connaître.

GLOSSAIRE

ANCRE	Agence Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Energie
ANN	Artificial Neural Network
ATEX	Atmosphère Explosive
BG	Bond Graph
BG-LFT	Bond Graph-Linear Fractional Transformations
B-V	Bulter-Volmer
CEA	Comissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CFD	Computational Fluid Dynamics
CME	Cellule Moyenne Equivalente
EDO	Equations Différentielles Ordinaires
EDP	Equations Différentielles à dérivées Partielles
EHT	Electrolyse Haute Température
EMS	Energy Management Strategy
ENR	Energies Renouvelables
GES	Gaz à Effet de Serre
LITEN	Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux.
LMTD	Logarithmic Mean Temperature Difference
Odyssey	<u>O</u> ptimization and <u>D</u> esign of <u>h</u> ybrid <u>S</u> torage <u>S</u> ystems for <u>r</u> enewable energy
PEM	Proton Exchange Membrane
PV	Photovoltaïque
REM	Représentation Energétique Macroscopique
RRA	Relation de Redondance Analytique
SMR	Steam Methane Reforming
STEP	Station de Transfert d'Energie par Pompage
WBG	Word Bond Graph

INTRODUCTION GENERALE

Contexte général

Le 21^{ème} siècle est celui du défi énergétique consistant à limiter les émissions des gaz à effet de serre tout en répondant à la demande croissante en énergie afin de soutenir le développement économique à l'échelle mondiale. En effet, la certitude de l'origine anthropique du changement climatique augmente à chaque nouveau rapport du GIEC. La prise de conscience mondiale des risques qui y sont liés qu'ils soient d'ordre économique, social ou environnemental, a été sanctionnée par l'accord signé au cours de la dernière COP21 se tenant à Paris en fin d'année 2015.

L'atténuation du changement climatique et la réduction des émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique passe notamment par la substitution des énergies fossiles par des sources d'énergies décarbonées. Cette transition énergétique engagée par de nombreux pays européens passe, dans le cas de la production d'électricité, par le développement massif des énergies renouvelables électrogènes tels que le solaire photovoltaïque et l'éolien. En plus d'être un levier de réduction des émissions de GES, le développement de ces énergies permet également de pérenniser l'approvisionnement énergétique et de réduire la dépendance énergétique sur le long-terme. Cependant, le caractère intermittent de ces énergies, et leur incapacité à caler leur production sur la demande en électricité, pose différents problèmes technologiques. Pour y faire face, une des solutions consiste à développer des moyens de stockage et de valorisation de l'électricité tels que l'hydrogène.

De par sa densité énergétique et le fait qu'il n'émette ni polluants ni gaz à effet de serre à l'usage, l'hydrogène représente une alternative crédible aux énergies fossiles notamment dans le cas d'un usage en tant que carburant de la mobilité. Néanmoins le développement de ces nouveaux usages passe par la production massive d'hydrogène décarboné. Or à l'heure actuelle, la production d'hydrogène, non seulement faible (en regard des besoins pour une pénétration sur le marché de la mobilité par exemple), provient essentiellement du reformage d'hydrocarbures fossiles [1] et ne présente donc que peu d'intérêt en termes de réduction de pollution et d'émissions de GES globales. L'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène est donc une technologie clé pour le développement des nouveaux marchés de l'hydrogène-énergie.

Par conséquent, la technologie d'électrolyse soumise à des sollicitations intermittentes représente une solution séduisante pour faire face à deux principales problématiques : (i) développer des moyens de stockage de l'énergie afin de faciliter l'intégration continue de sources électriques intermittentes dans les systèmes électriques; (ii) répondre à la demande croissante en hydrogène décarboné liée au développement des marchés de l'hydrogène-énergie, notamment celui pour la mobilité.

La nature des besoins liés au développement de la technologie d'électrolyse implique des sollicitations intermittentes dont les impacts quant au fonctionnement du système sont encore méconnus. Il est donc important d'identifier et comprendre les implications d'une sollicitation intermittente, de fournir une analyse exhaustive du comportement dynamique du système (pas seulement en termes de performances), et de proposer des orientations pour l'amélioration de la conception du système d'un point de vue matériel (dimensionnement des composants, choix

des architectures) et logiciel (contrôle commande, surveillance, stratégies de gestion de l'énergie, instrumentation, etc.). Dans ce cadre la modélisation est donc un outil essentiel pour la résolution d'une telle problématique systémique.

Contexte professionnel et objectif du travail de thèse

Le travail de recherche présenté au sein de ce mémoire a été réalisé au centre CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) de Grenoble au sein du LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux). Il est encadré par Cyril Bourasseau du CEA Grenoble, et par le Professeur Belkacem Ould Bouamama du laboratoire CRISTAL (Centre de Recherche en Informatique, Signal et Automatique de Lille, CNRS UMR 9189). L'objectif du travail de recherche, très peu abordé dans la littérature, consiste à développer un modèle dynamique complet d'un système d'électrolyse PEM qui pourra ensuite être utilisé pour l'analyse en termes de dynamique, de dimensionnement, de commande et de diagnostic. Une des contraintes industrielles de ce travail de recherche est de valider ce modèle sur un système d'électrolyse PEM installé au CEA.

Un tel système met en jeu plusieurs énergies fortement couplées (électrique, thermo fluide, électrochimique, etc.). C'est pourquoi l'outil Bond Graph comme approche multidisciplinaire et unifiée est bien adapté pour les objectifs fixés. En effet, grâce à ses propriétés comportementales structurelles causales et graphiques, le BG est utilisé non seulement pour la modélisation mais également pour l'analyse, la synthèse et la conception optimale en termes de dimensionnement des composants, de contrôle, de sûreté de fonctionnement et de gestion optimale des modes de fonctionnement. Pour cette raison, cette thèse s'intitule : « Modélisation et analyse du comportement dynamique de systèmes d'électrolyse PEM soumis à des sollicitations intermittentes : Approche Bond Graph ».

Organisation du mémoire

Ce présent mémoire est organisé de la manière suivante. Le premier chapitre consiste d'abord en la description de la technologie d'électrolyse et la justification du besoin en modélisation. Ensuite, une présentation et une analyse exhaustive de l'état de l'art sur les modèles de systèmes d'électrolyse développés dans la littérature sont exposées dans ce chapitre pour bien situer notre contribution. Etant donné les limites de la littérature mises en évidence au sein de ce premier chapitre, le second chapitre présente le modèle Bond Graph du système d'électrolyse PEM développé au cours de ces travaux de thèse. La validation de ce modèle sur la base du comportement d'un système réel y est intégrée. Le troisième chapitre traite de l'utilisation de ce modèle pour l'analyse du comportement dynamique de systèmes d'électrolyse PEM en conditions d'alimentation intermittente. Même si l'objectif principal de la thèse est la modélisation et l'analyse des résultats de simulations qu'il permet d'obtenir, une partie du modèle Bond Graph est utilisé comme exemple d'analyse des conditions de surveillabilité structurelle du système. Cette analyse est l'objet du quatrième chapitre.

Contribution et résultats de recherche

Les principales contributions du travail de recherche peuvent être résumées comme suit :

- Développement d'un modèle dynamique non linéaire d'une installation industrielle d'un système d'électrolyse fonctionnant en régime de sollicitation intermittente.

- Utilisation d'un seul outil, les Bond Graph, pour la modélisation, l'analyse et le pilotage de l'ensemble par une approche modulaire basée sur une bibliothèque de sous-modèles de composants réutilisables.
- Simulation et validation du modèle dynamique par une détermination systématiques des équations directement du modèle graphique.
- Analyse du comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM, des contraintes associées à une sollicitation intermittente, et propositions d'amélioration de conception.

Les résultats de recherche ont donné lieu à 1 présentation orale dans une conférence nationale et 3 présentations orales dans des conférences internationales :

- P. Olivier, C. Bourasseau et B. Ould-Bouamama, « Modèles d'électrolyseurs et systèmes d'électrolyse : Analyse bibliographique et construction d'un modèle à l'échelle système », GDR HySPàC 2015, Porticcio, 16 octobre 2015.
- P. Olivier, C. Bourasseau and B. Ould-Bouamama, « Bond Graph modeling and simulation of hydrogen system production by electrolysis fed with intermittent electrical sources », ICSMO, Nice, 19 février 2016
- P. Olivier, C. Bourasseau and B. Ould-Bouamama, « Modelling and simulation of a hydrogen production and storage system powered with intermittent electricity », WHEC 2016, Saragosse, 14 Juin 2016
- P. Olivier, C. Bourasseau and B. Ould-Bouamama, "Modelling, simulation and analysis of a PEM electrolysis system", MIM 2016, Troyes, 29 Juin 2016

Par ailleurs, 2 articles ont été soumis et acceptés à des journaux de rang A. La liste des publications est donnée ci-dessous :

- P. Olivier, C. Bourasseau and B. Ould-Bouamama, "Low-temperature electrolysis system modelling: a review", soumis à Renewable & Sustainable Energy Reviews en Janvier 2016. Accepté en Mars 2017. En attente de publication.
- P. Olivier, C. Bourasseau and B. Ould-Bouamama, « Dynamic and multiphysic PEM electrolysis system modelling: a bond graph approach », soumis à International Journal of Hydrogen Energy en Juin 2016. Accepté en Mars 2017. En attente de publication.

Enfin, les résultats de recherche ont donné lieu à la réalisation de posters, le premier présenté au sein d'une conférence nationale, le second au sein d'une conférence internationale :

- P. Olivier, C. Bourasseau et B. Ould-Bouamama, « Analyse et modélisation d'un système d'électrolyse basse-température couplé à une source électrique intermittente », GDR HySPàC 2014, Poitiers, 17-19 Novembre 2014.
- P. Olivier, C. Bourasseau and B. Ould-Bouamama, « Modeling and simulation of hydrogen production and storage systems: Multiple uses opportunities for renewable electrical sources », IRES 2016, Dusseldorf, 15-17 Mars 2016.

1. CHAPITRE 1 : POSITIONNEMENT DE LA THESE ET ETAT DE L'ART

Table des matières

1.1	INTRODUCTION	13
1.2	CONTEXTE ENERGETIQUE : INTERET POUR L'ELECTROLYSE ET LE COUPLAGE A DES SOURCES ELECTRIQUES INTERMITTENTES	13
1.3	INTERET DE LA MODELISATION	17
1.3.1	<i>Description du système électrolyse</i>	17
1.3.2	<i>Objectifs de la thèse</i>	31
1.3.3	<i>Quel modèle pour quel usage ?</i>	32
1.4	ÉTAT DE L'ART SUR LA MODELISATION DE SYSTEMES D'ELECTROLYSE	33
1.4.1	<i>Classification proposée pour l'analyse des modèles existants</i>	34
1.4.2	<i>Modélisation de systèmes d'électrolyse</i>	36
1.4.3	<i>Conclusion sur l'état de l'art</i>	68
1.5	POSITIONNEMENT DE LA THESE	68
1.5.1	<i>Cahier des charges de modélisation</i>	68
1.5.2	<i>Approche et échelles de modélisation retenues</i>	69
1.5.3	<i>Intérêt des Bond Graph</i>	70
1.6	CONCLUSIONS	71

1.1 Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de définir le positionnement de la thèse et de présenter l'état de l'art correspondant. Il est organisé de la manière suivante. Tout d'abord, l'intérêt pour la technologie d'électrolyse et son couplage à des sources électriques intermittentes pour la production d'hydrogène est mis en évidence à travers la présentation du contexte énergétique. La seconde partie, à travers notamment la présentation du système et ses problématiques de fonctionnement, consiste à identifier le besoin en modélisation avant d'aborder la revue de l'état de l'art des travaux de modélisation de systèmes d'électrolyse au sein de la troisième partie. Enfin, la dernière partie permet de positionner la thèse par rapport à la littérature.

1.2 Contexte énergétique : intérêt pour l'électrolyse et le couplage à des sources électriques intermittentes

Le secteur énergétique mondial est en pleine évolution puisqu'il fait face à un double défi : satisfaire une demande en énergie en constante croissance tout en limitant son impact sur l'environnement et en particulier ses émissions de gaz à effet de serre. En effet, l'origine anthropique du changement climatique s'affirme comme une hypothèse de plus en plus certaine [2], et le secteur de l'énergie représente à lui seul près de deux tiers des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) [3].

A l'heure actuelle, près de 70% de l'énergie primaire consommée à l'échelle mondiale est d'origine fossile (gaz, charbon, pétrole) [3]. Ces ressources, devenant sources d'énergies par combustion, présentent plusieurs avantages. Elles sont présentes dans un état quasi fonctionnel et sont facilement manipulables ce qui rend leur extraction et leur transport relativement bon marché. De plus, ce sont des vecteurs énergétiques de stock dont la densité énergétique est très élevée, d'où leur utilisation massive en tant que carburant (surtout pour le pétrole). La consommation d'énergie étant un moteur de croissance, l'exploitation de plus en plus importante de ces énergies de stock bon marché a permis un développement économique fulgurant à partir de la première révolution industrielle. Néanmoins, en dépit de leurs avantages certains, l'utilisation massive de ces ressources fossiles présente des inconvénients. Premièrement, l'exploration, l'extraction, le transport et la combustion de ces ressources fossiles ont un impact environnemental non négligeable. Celui-ci se caractérise, non seulement, par l'émission de polluants divers tels que les NO_x, les SO_x, des composés organiques volatils, des microparticules etc... dont les dégradations et transformation (photochimie, contact avec l'eau, etc...) sont à l'origine de polluants secondaires, tels que l'ozone troposphérique, ou de pluies acides, mais surtout par l'émission de gaz à effet de serre, à l'origine du dérèglement climatique [2].

De plus, les ressources fossiles sont inégalement réparties à la surface de la planète [3]. De nombreux pays ne bénéficient pas ou peu de ressources exploitables sur leur territoire. C'est le cas de la majeure partie des pays d'Europe occidentale. Or les ressources fossiles représentent une très grande partie de la consommation d'énergie en Europe (près de 50 % de la consommation d'énergie primaire en France [4]). Par conséquent, elles sont très largement importées, pèsent lourd sur la balance commerciale de plusieurs pays et les rend vulnérables à tout problème d'approvisionnement (en France, elles représentent une rente de

près de 65 milliard d'euros versés à l'extérieur, le déficit commercial de la France étant de 61,2 milliard d'euros en 2013 [5]).

Enfin, la vitesse de reconstitution des stocks de ces ressources fossiles n'est pas suffisante en regard de leur consommation actuelle, ce qui en fait des ressources épuisables. En particulier, la croissance continue de la demande en énergie fossile, tirée par l'augmentation de la population mondiale et l'émergence de nouvelles puissances économiques, associée à des découvertes de gisement de plus en plus rares ainsi qu'aux tensions géopolitiques actuelles, amènent à penser que le pétrole (et dans une moindre mesure le gaz du fait du développement massif de l'exploitation de gisements de gaz non conventionnels) va connaître un maximum de production dans les prochaines années.

Face à cette éventualité, à un prix du pétrole irrémédiablement tiré à la hausse à terme (de par une croissance plus rapide de la demande que celle de l'offre), à une dépendance énergétique toujours plus importante et à l'objectif de diminuer les impacts inhérents à la consommation d'énergie fossile, certains pays ont entrepris des politiques de transition énergétique. Ces politiques de transition énergétique représentent l'opportunité pour les Etats, d'une part, de s'affranchir de leur dépendance énergétique et de résoudre la difficile équation de l'approvisionnement énergétique à long-terme, et d'autre part, de réduire sensiblement leurs émissions de gaz à effet de serre, et de polluants issus de la consommation d'énergie fossile. Un des leviers d'action entrepris pour faire face à cette double problématique est le développement des énergies renouvelables. En France, cela se décline notamment selon différents objectifs (23 % de la consommation finale en 2020 et 32% en 2032) ; avec en toile de fond l'objectif du facteur 4 (division par 4 de nos émissions de GES) à l'horizon 2050.

En effet, ces énergies renouvelables présentent des avantages certains : elles sont faiblement émettrices de GES, peuvent être réparties sur l'ensemble du territoire (pour la plupart) et possèdent un fort potentiel de développement¹. De plus, de par leur caractère décentralisé, les ENR peuvent permettre l'alimentation énergétique des sites isolés. L'action en faveur des renouvelables est en grande partie menée sur les énergies renouvelables électrogènes (éolien, solaire, hydraulique etc...). Ainsi, à travers leur développement, de nombreux scénarios énergétiques envisagent une montée en puissance de l'énergie électrique, amenée à participer à la décarbonisation de l'économie² (Scénarios de l'ANCRE, WEO etc...).

Les ENR électrogènes sont des énergies de flux qu'il est nécessaire de capter. Ainsi, même si le vent et le soleil apparaissent comme des énergies gratuites, leur capture et transformation en électricité représentent un coût, qui, à l'heure actuelle, constitue un problème et un frein à leur développement. D'autre part, en dehors de leur coût actuel supérieur aux énergies conventionnelles, le développement des énergies renouvelables pose quelques problèmes. Leur caractère intermittent, avec des variations très rapides, et le plus souvent non prévisibles

¹Même si l'intégralité de l'énergie reçue du soleil n'est pas exploitable, elle représente près de 16.10^{17} kWh [6]. Le rayonnement solaire est de plus à l'origine de nombreuses autres énergies, telles que le vent, l'énergie thermique des mers, etc...

²L'électricité est en effet un vecteur énergétique qui présente l'intérêt de ne pas émettre de GES lors de ses phases de transport, distribution et consommation. De plus, il est relativement facile à transporter, possède de nombreux usages, et est considéré comme une énergie « noble » : son contenu exergétique et égal à son contenu énergétique.

rend leur production d'électricité non dispatchable. Or la consommation d'électricité n'est que très partiellement pilotable, et le paradigme actuel des réseaux électriques implique que l'offre doit s'adapter à tout moment à l'évolution de la demande. Afin de maintenir l'équilibre production=consommation requis pour le bon fonctionnement du réseau électrique, et lui offrir une certaine flexibilité, l'offre en électricité se constitue essentiellement, à l'heure actuelle, de centrales de production plus ou moins pilotables (nucléaire en base, hydraulique de lac en semi-base et fossiles en pointe), auxquelles sont adossés des moyens de stockage d'énergie tels que les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP).

Par conséquent, de par leur caractère partiellement pilotable, les énergies renouvelables ne permettent pas de contribuer à l'équilibre du réseau électrique. Leur intégration massive constitue donc une problématique, mise en exergue par une plus grande volatilité des prix de marché de l'électricité et la multiplication des prix négatifs lors de périodes fortement venteuse ou ensoleillée [7]. Afin de conférer au réseau électrique plus de flexibilité, le développement des ENR électrogènes doit nécessairement s'accompagner d'une ou plusieurs des solutions suivantes :

- Le pilotage de la demande, au travers notamment des effacements de consommation ;
- L'effet de foisonnement attendu par la répartition des centrales de production à travers un territoire. Cet effet suppose la mise en place du renforcement des lignes électriques et des interconnexions ;
- Le stockage d'énergie.

Dans notre cas particulier, on s'intéresse plus particulièrement au stockage d'énergie électrique. Il présente un grand intérêt afin de valoriser les surplus d'électricité, de quelque nature qu'ils soient. Sa nécessité est notamment mise en évidence à travers les scénarios prospectifs de l'ANCRE (Agence Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Energie) [8]. Néanmoins, l'électricité en tant que telle est difficilement stockable. C'est pourquoi il est nécessaire de convertir l'énergie électrique afin de la stocker sous une autre forme (mécanique, chimique, magnétique etc...). Parmi les différentes technologies de stockage, celle qui nous intéresse est la conversion et le stockage d'énergie sous forme d'hydrogène.

Au même titre que l'électricité, l'hydrogène est un vecteur d'énergie qui n'émet pas de gaz à effet de serre à l'usage. Il est, certes, moins facilement transportable que l'électricité (surtout face à un déficit d'infrastructure), mais est plus facilement stockable à grande échelle. L'intérêt de cette solution est donc de disposer d'un stockage fiable, réversible et qui présente peu de pertes énergétiques au cours du temps. En particulier, il possède une densité énergétique très élevée, plus de 3 fois supérieure à celle de l'essence par exemple (33.3 kWh.kg^{-1} contre 10 kWh.kg^{-1} environ). De plus, il offre une grande diversité d'usages dont une liste non exhaustive est présentée au sein du Tableau 1-1.

Au-delà de ses usages énergétiques, l'hydrogène peut également être valorisé en tant que réactif chimique. Il est en particulier très utilisé dans les secteurs suivants : sidérurgie, métallurgie, chimie fine et pétrochimie (en particulier, production d'ammoniac) etc... Pour toutes ces raisons, l'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie prometteur, et complémentaire de l'électricité afin de décarboner de manière durable l'économie de

nombreux pays. Le développement de la filière fait ainsi partie d'un des 34 plans pour une nouvelle France industrielle [9].

Usages		Sources
Usages Combustion	Power to gas network (avec ou sans méthanation)	[10]
	Hythane (projet GRHYD à Dunkerque)	[11]
	Production biocarburant 2 nd e génération (Projet Syndièse)	[12]
Usages PàC (Pile à Combustible) stationnaire	Stockage réversible pour le réseau électrique	[13,14]
	Alimentation électrique site isolés	[15], [16], [17], [18], [19]
Usages PàC mobile	Alimentation électrique nomade	[20]
	Carburant de la mobilité	[21]

Tableau 1-1 : Liste non exhaustive d'usages possibles pour l'hydrogène énergie.

La diversité des usages possibles, ainsi que les avantages évoqués précédemment font de l'hydrogène un vecteur énergétique dont la demande devrait augmenter fortement dans les années à venir (notamment à travers l'application carburant automobile dont le marché est immense). Néanmoins, bien que l'élément hydrogène soit présent en très grande quantité dans l'eau, la biomasse et la matière organique, il n'existe à l'heure actuelle aucun gisement exploitable de dihydrogène. En conséquence, il est nécessaire de le produire. Actuellement, il est produit par vaporeformage du méthane (Steam Methane Reforming, SMR) à près de 50%, ce qui induit des émissions de GES [22]. Une alternative est de le produire à partir de l'eau, par électrolyse. Cette voie de production, qui représente seulement 4% de la production mondiale d'hydrogène [22], présente l'intérêt de ne pas émettre de GES, sous réserve que l'électricité utilisée soit décarbonée.

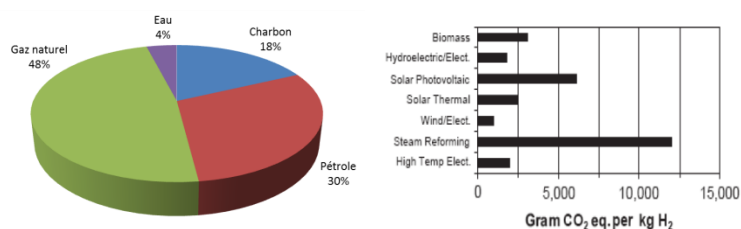


Figure 1-1 : Répartition de la production d'hydrogène dans le monde et émissions de gaz à effet de serre liées à la production d'hydrogène (tiré de [22])

La voie électrolytique de production d'hydrogène permet donc de répondre à un double enjeu : d'une part, redonner de la flexibilité au réseau électrique à travers un moyen de conversion et de stockage de l'électricité, et d'autre part le développement massif de la production d'hydrogène décarboné. En outre, une des grandes limitations de l'hydrogène électrolytique demeure son coût (en comparaison avec la production par SMR), en grande partie lié au coût de l'électricité [23]. Coupler un électrolyseur à une source électrique intermittente peut représenter un intérêt, d'une part, pour alimenter ce système uniquement à partir d'électricité en surplus, dont la valorisation économique en tant que telle pourrait être moindre vis-à-vis d'un coût moyen de l'électricité, et d'autre part pour assurer des services réseaux valorisables économiquement et permettant alors de diminuer le coût de l'hydrogène produit [24].

1.3 Intérêt de la modélisation

L'intérêt technologique et écologique de l'électrolyse vient d'être mis en évidence. La nature des besoins liés au développement de cette technologie implique des sollicitations intermittentes. Ces sollicitations peuvent provenir de la source électrique en amont du système (services réseaux, couplage direct à une source renouvelable tel que photovoltaïque, éolien ou hydraulique) comme du besoin en hydrogène en aval. Les impacts d'une sollicitation intermittente quant au fonctionnement du système sont encore méconnus. Cette présente partie consiste alors à identifier le besoin en modélisation quant à l'analyse du comportement dynamique du système et la gestion optimale des modes opératoires et transitoires. Elle est organisée de la manière suivante : après la description de la technologie électrolyse et sa mise en œuvre en tant que procédé au sein d'un système, l'identification de ses différentes problématiques de fonctionnement permet de définir les objectifs détaillés et le positionnement concret de la thèse. Le besoin en modélisation est alors clairement mis en évidence et permet d'introduire la revue de l'état de l'art des modèles présentée au sein de la partie suivante.

1.3.1 Description du système électrolyse

1.3.1.1 Présentation générale de l'électrolyse³

L'électrolyse de l'eau est une réaction chimique consistant à la séparation de molécules d'eau sous l'effet d'un champ électrique pour former du dioxygène et du dihydrogène.



Elle a été mise en œuvre la première fois dès le début du 19ème siècle. Bien que son principe paraisse relativement simple, la rupture des liaisons de molécules d'eau sous l'effet d'un champ électrique, sa mise en œuvre n'est pas aisée. Cette réaction a lieu au sein d'un réacteur électrochimique. Le principe d'un réacteur électrochimique est illustré par la mise en contact d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique et par la réaction chimique se déroulant à leur interface (Figure 1-2) permettant le passage du courant électrique de l'un vers l'autre.

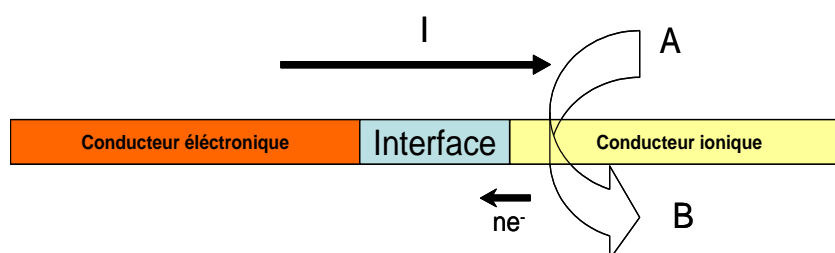


Figure 1-2 : Transfert d'électrons lors d'une réaction électrochimique [26]

L'électrolyse de l'eau est la combinaison de deux demi-réactions d'oxydo-réduction, impliquant des transferts électroniques et des espèces ioniques. Sa mise en œuvre nécessite la présence d'un conducteur ionique (électrolyte) entouré de part et d'autre de conducteurs électroniques (électrodes), afin de créer deux interfaces au niveau desquelles se déroulent ces demi-réactions. La réalisation de celles-ci suppose la présence de zones de triple contact :

³ Pour plus de détails sur les principes électrochimiques, le lecteur pourra se référer en particulier à la référence [25].

conducteur ionique/conducteur électronique/milieu contenant le ou les réactifs impliqués dans la réaction et la présence d'un catalyseur allié à l'une des phases électronique ou ionique.

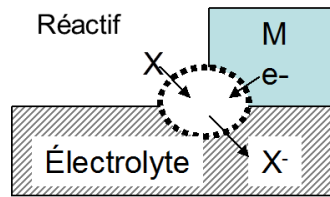


Figure 1-3 : Représentation du triple-contact [26]

Les assemblages électrolytes-électrodes représentent le cœur d'une cellule d'électrolyse. Les électrodes, ou du moins leur partie conductrice d'électrons permettent d'imposer une différence de potentiel électrique de part et d'autre de l'électrolyte afin d'assurer le transport de l'espèce ionique impliquée dans les demi-réactions d'oxydo-réduction. Les électrolytes utilisés peuvent être de différentes natures [26] :

- Les solides conducteurs ioniques ;
- Les électrolytes à base de solutions acide ou basique plus ou moins diluées ;
- Les polymères conducteurs ioniques.

En fonction de l'électrolyte utilisé, on distingue donc principalement trois technologies :

- La technologie à oxyde solide, dite Electrolyse Haute Température (EHT) ;
- La technologie alcaline, dont l'électrolyte est une solution de potasse ou de soude ;
- La technologie PEM (Proton Exchange Membrane), dont l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de protons (le plus souvent, le Nafion®). Le schéma de principe de la technologie PEM est représenté au sein de la Figure 1-4.

Ces deux dernières sont des technologies dites basse-température (en dessous de 100°C) en opposition à l'électrolyse haute température. Dans le cadre de cette thèse, nous nous attardons sur ces technologies basse-températures. Ce choix s'explique par le fait que ces technologies sont relativement matures [23,27–31] (comparées à l'EHT) et que des systèmes à l'échelle industrielle ont d'ores et déjà été intégrés au sein de différents projets afin de démontrer la faisabilité de leur couplage à des sources électriques intermittente [32]. Bien qu'au départ de la thèse, la technologie alcaline faisait bel et bien parti du périmètre de la thèse, les contraintes de disponibilité des systèmes expérimentaux nous ont forcées à recentrer le périmètre uniquement sur la technologie PEM. En conséquence les paragraphes suivants traitent seulement de la technologie PEM. Des détails sur la technologie alcaline, ses différences et ses avantages comparatifs avec la technologie PEM peuvent être trouvés au sein des références suivantes [1,28,33–35].

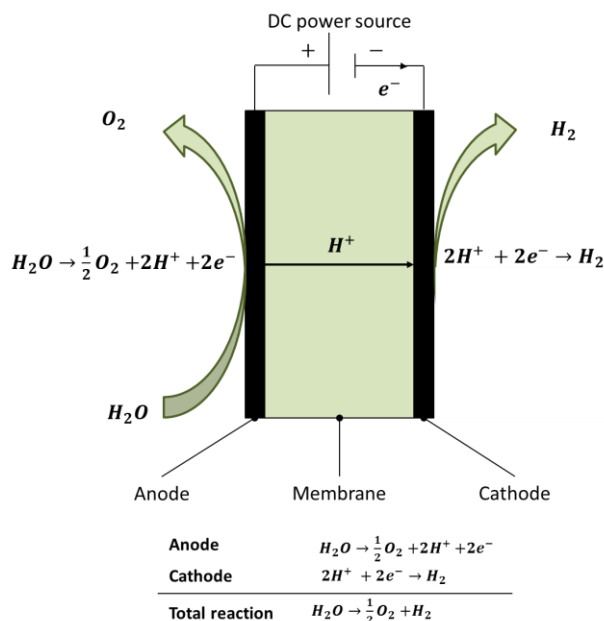


Figure 1-4 : Schémas de principe de l'électrolyse PEM

1.3.1.2 Mise en œuvre de la réaction d'électrolyse : de la cellule au stack

La réaction d'électrolyse de l'eau s'effectue au sein d'une cellule d'électrolyse. En tant que réacteur chimique ouvert, pour produire de l'hydrogène, une cellule d'électrolyse nécessite un apport en réactif, de même qu'une évacuation continue des produits formés. Plus particulièrement, la microstructure des électrodes doit permettre d'acheminer les réactifs et les électrons vers les sites actifs catalytiques. Les ions impliqués dans les demi-réactions doivent par ailleurs migrer d'une électrode à une autre. Une cellule d'électrolyse se compose donc (i) d'un électrolyte assurant la conduction ionique entre les deux électrodes. Dans le cas de l'électrolyse PEM, l'électrolyte assure également la fonction de séparation des gaz produits ; (ii) de couches actives réalisant les conditions de triple contact et le développement de surfaces de triple contact au niveau desquelles les réactions électrochimiques se produisent, (iii) des collecteurs de courant assurant la conduction des électrons des plaques vers les couches actives, et permettant également l'alimentation de ces dernières en espèces réactives ; (iv) de plaques bipolaires équipées de canaux de distribution afin de permettre l'alimentation de la surface de l'électrode en réactif, et l'évacuation des gaz produits.

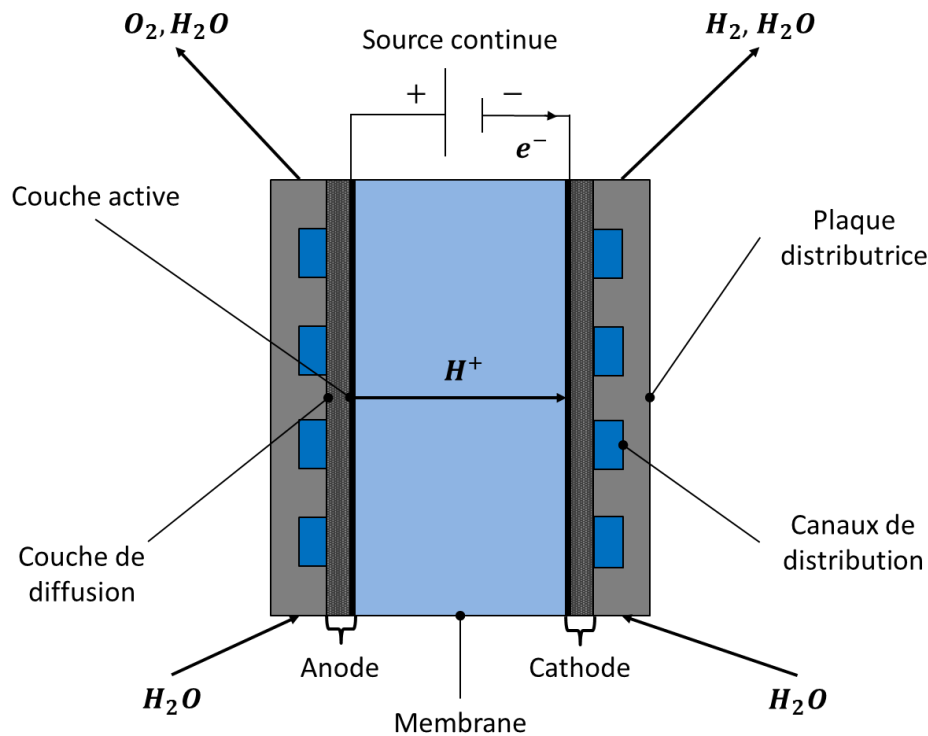


Figure 1-5 : Schéma décrivant la composition d'une cellule d'électrolyse PEM

La production de quantités importantes d'hydrogène par électrolyse nécessite l'association de plusieurs cellules individuelles afin de former un empilement ou stack. L'empilement cellulaire le plus répandu dans les systèmes d'électrolyse commerciaux actuels est l'empilement bipolaire [28,34,35]. Ce type d'empilement implique une connexion des cellules en série pour le courant électrique et en parallèle pour le flux hydraulique. Pour une même puissance nominale de stack, le concepteur dispose de deux degrés de liberté [36,37] :

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

Le dimensionnement d'un stack et de ses cellules se fait donc en fonction des différentes contraintes de conception (nombre maximal de cellules, surface maximale, densité de courant maximale) et du comportement électrique voulu par le concepteur (voir plus bas).

Un stack est donc un assemblage de multiples réacteurs électrochimiques ouverts fonctionnant en parallèle. Afin de comprendre et d'analyser son comportement dynamique, il est nécessaire de connaître la thermodynamique de la réaction électrochimique dont il est le siège. Cet aspect thermodynamique de la réaction d'électrolyse est abordé au sein du paragraphe suivant.

1.3.1.3 Aspect thermodynamique de la réaction d'électrolyse

Ce paragraphe abordant l'aspect thermodynamique de la réaction d'électrolyse de l'eau se compose : (i) de l'établissement des bilans d'espèces sur un stack d'électrolyse en stationnaire, (ii) de l'établissement de la tension de cellule à partir d'un bilan d'énergie sur un stack d'électrolyse, (iii) de l'écriture de la tension réversible, (iv) de la caractérisation des

différents phénomènes irréversibles en cœur de cellule, (v) de l'établissement du bilan d'enthalpie sur un stack d'électrolyse en dynamique. Les différents bilans effectués ci-dessous permettent notamment l'écriture des relations liant le potentiel réversible et la tension thermoneutre aux différentes grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction.

1.3.1.3.1 Bilans d'espèces

Cette partie consiste en l'écriture des bilans d'espèces pour les différents réactifs et produits.

La vitesse de réaction $\frac{d\xi}{dt}$ est exprimée au sein de l'équation (2).

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2)$$

Avec ν_i et n_i respectivement le coefficient stœchiométrique et la quantité de matière de l'espèce i .

Pour 1 mole d'eau consommée, on a deux moles d'électrons échangés (l'indice « e » est relatif aux électrons), d'où l'écriture de l'équation (3) de laquelle est déduite l'équation (4), appelée communément loi de Faraday.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_e} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{2.F} \frac{dq}{dt} = \frac{I}{2.F} \quad (3)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \dot{n}_{H_2O,cons} = \dot{n}_{H_2,prod} = 2\dot{n}_{O_2,prod} = \frac{I}{2.F} \quad (4)$$

Avec q la charge électrique, F la constante de Faraday, I l'intensité du courant et \dot{n}_i le débit molaire produit ou consommé de l'espèce i .

L'écriture des bilans de matière pour chaque espèce en stationnaire permet d'obtenir les équations (5), (6) et (7).

$$\dot{n}_{H_2O,in} - \dot{n}_{H_2O,out} = \frac{I}{2.F} \quad (5)$$

$$\dot{n}_{O_2,out} = \dot{n}_{O_2,prod} = \frac{I}{4.F} \quad (6)$$

$$\dot{n}_{H_2,out} = \dot{n}_{H_2,prod} = \frac{I}{2.F} \quad (7)$$

1.3.1.3.2 Bilan d'énergie et écriture de la tension de cellule

On considère le système thermodynamique constitué par le stack d'électrolyse. Ce système est délimité par ses différentes entrées et sorties de réactifs, électrolyte et produits de réactions, ses entrées et sorties d'électrons, ses entrées et sorties de chaleur. L'application du premier et du second principe permet d'écrire qu'en régime stationnaire, le bilan net de la puissance électrochimique contenue dans les flux des différentes espèces entrant et sortant du réacteur est compensé par la puissance dissipée par les sources d'irréversibilités internes au réacteur. Ce bilan d'énergie est exprimé au sein de l'équation (8)

$$0 = -\sum_k \left(T \cdot \frac{dS_k}{dt} \right) + \sum_{entrées} \mu_i^* \dot{n}_i - \sum_{sorties} \mu_j^* \dot{n}_j \quad (8)$$

Avec μ_i^* le potentiel électrochimique de l'espèce i , \dot{n}_i son flux molaire et $\sum_k \left(T \cdot \frac{dS_k}{dt} \right)$ la somme des dissipations internes d'énergie liées aux mécanismes irréversibles internes.

L'énergie électrochimique potentielle molaire de l'espèce i dans le mélange considéré est égale à son potentiel chimique μ_i , augmenté de son énergie potentielle électrique ϕ_i , dans le cas d'une espèce chargée électriquement (électrons, ions). Son expression (équation (9)), et l'écriture des bilans d'espèces en stationnaire permettent d'obtenir l'équation (10).

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \phi = \mu_i^0 + R.T.\ln(a_i) + z_i \cdot F \cdot \phi_i \quad (9)$$

$$0 = -\sum_k \left(T \cdot \frac{dS_k}{dt} \right) + \dot{n}_{e,ech} \cdot (\mu_e^a - \mu_e^c) + \dot{n}_{e,ech} \cdot F \cdot (\phi_a - \phi_c) \quad (10)$$

$$+ \dot{n}_{H_2O}^{cons} \cdot \mu_{H_2O} - \dot{n}_{H_2}^{prod} \cdot \mu_{H_2} - \dot{n}_{O_2}^{prod} \cdot \mu_{O_2}$$

Avec a_i l'activité chimique de l'espèce i , z_i sa charge électrique le cas échéant et les indices « a » et « c » relatifs respectivement à l'anode et à la cathode.

En supposant que les potentiels chimiques des électrons sont les mêmes dans chaque électrode, les bilans d'espèces (équations (5), (6) et (7)) nous donnent l'écriture de l'équation (11).

$$0 = -\sum_k \left(T \cdot \frac{dS_k}{dt} \right) + \frac{I}{F} \cdot F \cdot (\phi_a - \phi_c) + \frac{I}{2.F} \cdot \left(\mu_{H_2O} - \mu_{H_2} - \frac{1}{2} \mu_{O_2} \right) \quad (11)$$

Le dernier terme de l'équation (11) laisse apparaître l'expression de l'affinité chimique de réaction A (équation (12)). On obtient dès lors que la tension électrique de la cellule d'électrolyse est composée d'un terme positif proportionnel à l'enthalpie libre de réaction ΔrG et d'un second terme également positif généré par les irréversibilités internes au réacteur (équation (13)).

$$\left(\mu_{H_2O} - \mu_{H_2} - \frac{1}{2} \mu_{O_2} \right) = A = -\Delta rG \quad (12)$$

$$E_{cell} = (\phi_a - \phi_c) = \frac{1}{I} \sum_k \left(T \cdot \frac{dS_k}{dt} \right) + \frac{\Delta rG}{2.F} \quad (13)$$

Lorsque l'on se situe à la tension réversible (à courant nul), par définition, le terme d'irréversibilités est égal à 0. Cela nous donne l'expression du potentiel réversible E_{rev} , proportionnel à la variation d'enthalpie libre de réaction (équation (14)).

$$E_{rev} = \frac{\Delta rG}{2.F} \quad (14)$$

D'où l'expression générale de la tension de cellule (équation (15)) constitué de la tension réversible et d'un terme de « surtensions » $\sum_k \eta_k$ liées aux différentes irréversibilités en cœur de cellule (équation (16)).

$$E_{cell} = E_{rev} + \sum_k \eta_k \quad (15)$$

$$\sum_k \eta_k = \frac{1}{I} \sum_k \left(T \cdot \frac{dS_k}{dt} \right) \quad (16)$$

1.3.1.3.3 Écriture de la tension réversible

L'expression de l'enthalpie libre de réaction est exprimée au sein de l'équation (17).

$$\Delta rG = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i \quad (17)$$

L'expression des potentiels chimiques (équation (18)) permet l'écriture de l'équation (19).

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + R.T.\ln(a_i) \quad (18)$$

$$E_{rev} = \frac{\mu_{H_2}^{ref} + 0.5\mu_{O_2}^{ref} - \mu_{H_2O}^{ref}}{2.F} + \frac{R.T}{2.F} \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \quad (19)$$

D'où la décomposition du potentiel réversible décrit dans l'équation (21) en un terme de référence à pression et température donnée (équation (20)) et un second terme représentant l'état thermodynamique de mélanges des réactifs et produits.

$$E_{rev}^{ref} = \frac{\mu_{H_2}^{ref} + 0.5\mu_{O_2}^{ref} - \mu_{H_2O}^{ref}}{2.F} \quad (20)$$

$$E_{rev} = E_{rev}^{ref}(T, P) + \frac{R.T}{2.F} \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \quad (21)$$

La valeur de ce terme de référence $E_{rev}^{ref}(T, P)$ varie avec la température et de manière moins sensible avec la pression. Dans les conditions standards à 25°C, on obtient :

$$E_{rev} = 1.2289 + \frac{R.T}{2.F} \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \quad (22)$$

La valeur de ce terme à une température différente de la température de référence pour laquelle la valeur est connue est calculée à partir des relations de Kirchhoff. On montre dès lors que la valeur du potentiel réversible diminue avec l'augmentation de la température. La corrélation la plus répandue dans la littérature est exprimée au sein de l'équation (23) ([38–42]), et représentée au sein de la Figure 1-6.

$$E^0(T) = 1,229 - 8,5.10^{-4} \cdot (T - 298) \quad (23)$$

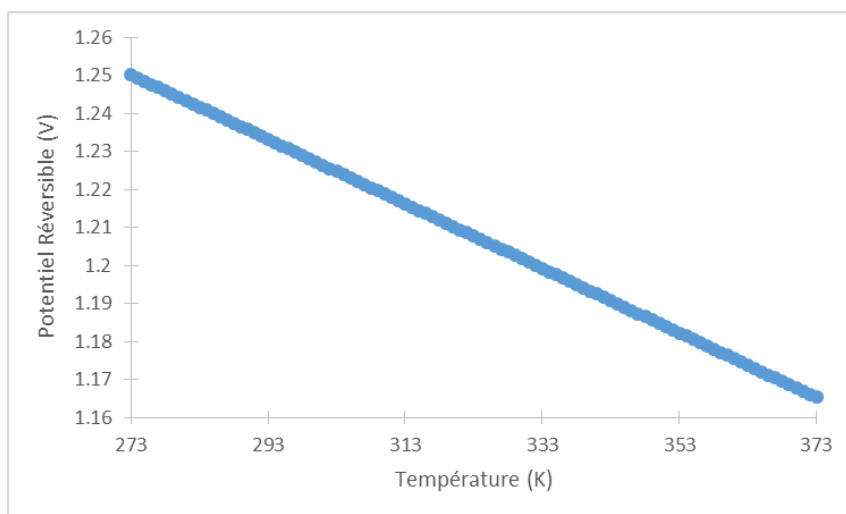


Figure 1-6 : Evolution du potentiel réversible en fonction de la température

1.3.1.3.4 Tension de cellule à courant non nul et caractérisation des irréversibilités

A courant non nul, la tension de cellule se décompose en deux termes, le potentiel réversible et les différentes surtensions liées aux dissipations irréversibles générées pas les phénomènes liés au passage de courant au sein de la cellule : transfert de matière, transfert électronique, etc. (équation (24)).

$$E_{cell} = E_{rev} + \sum_k \eta_k \quad (24)$$

Ces surtensions se décomposent communément de la manière suivante : (i) **les surtensions d'activation**, liées à la cinétique de réaction à l'interface électrode-électrolyte [34,35]. L'utilité des catalyseurs est ici de faire baisser les barrières d'activations des demi-réactions afin de réduire au maximum ces surtensions. Par ailleurs, les mécanismes réactionnels impliqués sont des mécanismes multi étapes intégrant des étapes de diffusion des espèces du canal à la zone active des électrodes. Cela peut entraîner à forte densité de courant **des surtensions dites de diffusion** qu'il est difficile de dissocier des phénomènes d'activation ; (ii) **les surtensions ohmiques**, liées aux différents transports d'électricité dans la cellule d'électrolyse. Ces surtensions sont liées d'une part à la conductivité ionique de l'électrolyte [34,35] et d'autre part à la conductivité électronique des autres composants de la cellule, en particulier de la phase électronique des électrodes [43]. D'une manière générale, les surtensions ohmiques sont plus importantes pour l'alcalin que pour la PEM [28] (la conductivité ionique cumulée de l'électrolyte liquide et du séparateur est plus faible que celle de la membrane PEM). Pour cette raison, la chute de tension au sein de l'électrolyte alcalin est plus importante et la diffusion des porteurs de charge est un phénomène plus limitant. Cela implique que les densités de courant maximales sont plus faibles pour l'alcalin que pour la PEM (0.4 contre 2 A.cm⁻² [28,33]).

La quantification de ces différentes surtensions permet de caractériser le comportement électrique d'une cellule d'électrolyse et d'en déduire les courbes de polarisation (Figure 1-7).

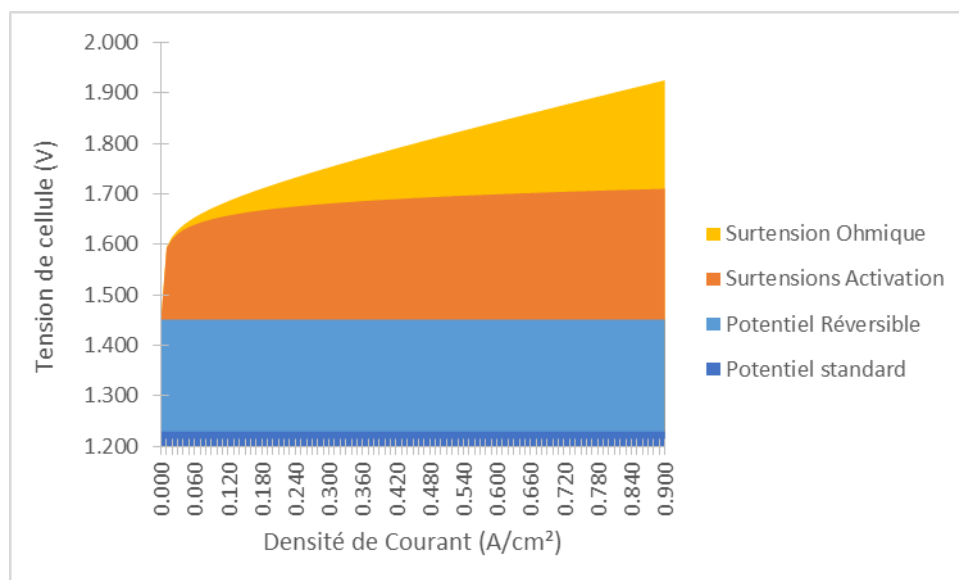


Figure 1-7 : Décomposition de la courbe de polarisation d'une cellule d'électrolyse PEM à 25°C

1.3.1.3.5 Détermination de l'expression de la tension thermoneutre et écriture du bilan d'enthalpie sur le système stack en régime dynamique

En supposant qu'il n'y a pas d'évaporation de l'eau, l'écriture du bilan enthalpique basé sur les entrées et les sorties du système thermodynamique stack (Figure 1-8) permet d'obtenir l'équation (25).

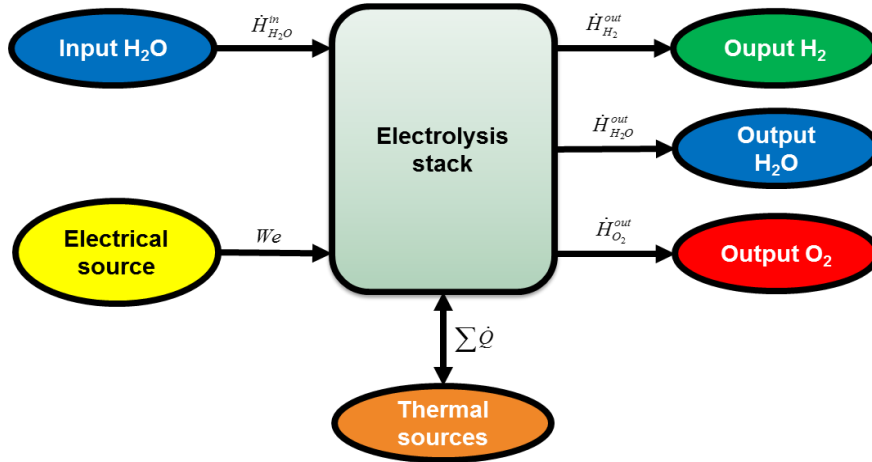


Figure 1-8 : Schéma entrées-sorties du système thermodynamique stack

$$C_p \cdot \frac{dT_{stack}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot H_{H_2O}^{in} - \dot{n}_{H_2O}^{out} \cdot H_{H_2O}^{out} - \dot{n}_{H_2}^{out} \cdot H_{H_2}^{out} - \dot{n}_{O_2}^{out} \cdot H_{O_2}^{out} - \sum \dot{Q} + We \quad (25)$$

Avec C_p la capacité thermique du stack, T_{stack} la température du stack, H_i l'enthalpie molaire de l'espèce i (entrée ou sortie), $\sum \dot{Q}$ les différentes pertes thermiques vers l'extérieur (atmosphère, circuit de froid, etc.), et We le travail électrique.

Les bilans d'espèces en stationnaire exprimés au sein des équations (5), (6) et (7) permettent alors d'écrire les équations (26), (27) et (28).

$$C_p \cdot \frac{dT_{stack}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot H_{H_2O}^{in} - \dot{n}_{H_2O}^{out} \cdot H_{H_2O}^{out} \quad (26)$$

$$+ \dot{n}_{H_2O}^{cons} \cdot H_{H_2O}^{out} - \dot{n}_{H_2}^{prod} \cdot H_{H_2}^{out} - \dot{n}_{O_2}^{prod} \cdot H_{O_2}^{out} - \sum \dot{Q} + We$$

$$C_p \cdot \frac{dT_{stack}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot (H_{H_2O}^{in} - H_{H_2O}^{out}) \quad (27)$$

$$- \frac{I}{2.F} \left(H_{H_2}^{out} + \frac{1}{2} H_{O_2}^{out} - H_{H_2O}^{out} \right) - \sum \dot{Q} + We$$

$$C_p \cdot \frac{dT_{stack}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot (H_{H_2O}^{in} - H_{H_2O}^{out}) - \frac{I}{2.F} \Delta rH(T_{out}) - \sum \dot{Q} + We \quad (28)$$

Avec ΔrH l'enthalpie de réaction.

En supposant que l'on se situe à la tension thermoneutre E_m , la réaction est donc isotherme et, adiabatique. Par ailleurs, les températures d'entrée et de sortie du stack sont égales. L'équation (29) est obtenue.

$$0 = -\frac{I}{2.F} \Delta rH(T_{stack}) + E_m \cdot I \quad (29)$$

En considérant que l'enthalpie de réaction est constante sur la gamme de température étudiée (variations infimes entre 25°C (285.840 kJ.mol⁻¹) et 100°C (283.473 kJ.mol⁻¹) [35]), on obtient l'expression de la tension thermoneutre, proportionnelle à l'enthalpie de réaction (équation (30)).

$$E_m = \frac{\Delta rH}{2.F} \quad (30)$$

Cette tension est la tension pour laquelle le travail électrique fourni est strictement égal à l'enthalpie de réaction, c'est-à-dire la somme de l'enthalpie libre de réaction et de la partie énergétique non compensable, due à la variation d'entropie de la réaction. Elle est égale à 1.481V à 25°C.

A partir de l'équation (28) et de la décomposition du travail électrique selon l'équation (31), l'équation (32) est obtenue.

$$We = E_{cell}.I = (E_{cell} - E_m).I + I. \frac{\Delta rH}{2.F} \quad (31)$$

$$C_p. \frac{dT_{stack}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} (H_{H_2O}^{in} - H_{H_2O}^{out}) + (E_{cell} - E_m).I - \sum \dot{Q} \quad (32)$$

En considérant que la température de l'eau en sortie est égale à la température du stack, l'écriture de l'enthalpie molaire de l'eau permet d'obtenir le bilan thermique générique pour le système thermodynamique stack (équation (33)).

$$C_p. \frac{dT_{stack}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} . C_{p_{H_2O}} (T_{in} - T_{stack}) + (E_{cell} - E_m).I - \sum \dot{Q} \quad (33)$$

Ce bilan laisse apparaître 4 termes : (i) le terme d'accumulation $C_p. \frac{dT_{stack}}{dt}$; (ii) le terme source de chaleur, lié au point de fonctionnement du stack $(E_{cell} - E_m).I$. En effet, à part pour les très faibles densités de courant (Figure 1-7), la tension de cellule est supérieure à la tension thermoneutre. La part d'énergie non compensable est donc fournie par la dissipation des processus irréversibles et le stack fonctionne en mode exothermique [44] (à différencier de la réaction d'électrolyse en elle-même, endothermique); (iii) le terme de pertes thermiques $\sum \dot{Q}$ vers l'extérieur (atmosphère, circuit de froid, etc.) ; (iv) un terme d'échange thermique par convection lié à l'alimentation du stack en eau $\dot{n}_{H_2O}^{in} . C_{p_{H_2O}} (T_{in} - T_{stack})$.

En supposant que la température d'entrée est égale à la température du stack, ce dernier terme est nul, ce qui signifie que si les pertes par conduction ne compensent pas le terme source de chaleur, la température du stack d'électrolyse augmente. Bien que la température ait un impact positif sur l'efficacité de production du stack, cette température est bornée afin de limiter sa dégradation (problèmes de stabilité chimique de la membrane PEM, problèmes de corrosion à hautes températures, etc...). Il est dès lors nécessaire de le refroidir ce qui nous amène à évoquer dans le paragraphe suivant une analyse fonctionnelle rapide du système d'électrolyse et la nécessité d'intégrer des composants auxiliaires autour du stack afin d'assurer son fonctionnement dans des conditions opératoires optimales.

1.3.1.3.6 Efficacité d'une cellule d'électrolyse

L'efficacité d'une cellule d'électrolyse est définie par le rapport entre l'énergie contenue dans l'hydrogène produit et l'énergie fournie pour produire cet hydrogène (équation (34)).

$$\eta_{cell} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot \Delta rH}{E_{cell} \cdot I} = \frac{1}{E_{cell} \cdot I} \frac{I \cdot \Delta rH}{2 \cdot F} = \frac{1}{E_{cell}} \frac{\Delta rH}{2 \cdot F} \quad (34)$$

A partir de l'expression de la tension thermoneutre (équation (30)), l'équation (35) est obtenue.

$$\eta_{cell} = \frac{E_m}{E_{cell}} \quad (35)$$

Néanmoins, tous les électrons entrant dans la cellule d'électrolyse ne sont pas nécessairement impliqués dans la réaction d'électrolyse de l'eau (réactions parasites, courants de fuite, etc.). Ainsi, on définit le rendement de Faraday $\eta_{faraday}$ qui correspond au rapport entre le nombre d'électrons effectivement impliqués dans la réaction d'électrolyse de l'eau et le nombre d'électrons entrant dans la cellule (équation (36)).

$$\eta_{cell} = \frac{E_m}{E_{cell}} \cdot \eta_{faraday} \quad (36)$$

Enfin, l'efficacité énergétique d'un stack d'électrolyse s'exprime de la même manière en intégrant le nombre de cellule N_{cell} composant le stack (équation (37)).

$$\eta_{stack} = \frac{N_{cell} \cdot E_m}{E_{stack}} \eta_{faraday} \quad (37)$$

1.3.1.3.7 Efficacité d'un système d'électrolyse : Caractérisation par sa consommation spécifique

Du fait de la présence de composants électriques en plus du stack tels que les pompes, les ventilateurs, les refroidisseurs, le système de contrôle, etc., il est nécessaire d'intégrer la consommation de ces différents composants afin de caractériser l'efficacité du système. Par ailleurs, tout l'hydrogène produit au niveau des stacks n'est pas récupéré en sortie du système (fuites, purification, pressurisation). On définit la notion de consommation spécifique du système. Cela représente l'énergie électrique mise en jeu pour que le système fournisse en sortie une quantité normalisée d'hydrogène. Elle est définie au sein de l'équation (38).

$$Conso_spé = \frac{\int P_{système} \cdot dt}{\int \dot{m}_{H_2}^{sortie} \cdot dt} \quad (38)$$

Cette consommation spécifique est dépendante de l'efficacité du système à tout instant. Or, ce système ne va pas fonctionner de la même manière à bas ou à haut régime. En effet, des profils intermittents d'alimentation et de charge contraignent le système (et ses différents composants) à fonctionner une grande partie du temps à des points de fonctionnement éloignés du point de fonctionnement nominal. En particulier, la part de consommation électrique fixe de certains des auxiliaires implique que le système est souvent moins efficace à bas régime [14,45,46] (malgré le fait que la tension de cellule soit moins élevée à bas régime). De plus, pour un point de fonctionnement donné, le système d'électrolyse n'aura pas la même efficacité instantanée selon la valeur des différentes variables qui caractérisent son état. Par exemple, une élévation de la température du stack induit une meilleure efficacité de production d'hydrogène (démonstré précédemment et vérifié expérimentalement à travers de nombreuses publications dont [47]). Il est donc nécessaire de caractériser l'efficacité du système de manière dynamique, d'une part sur l'ensemble de sa plage de fonctionnement, et d'autre part, en fonction de ses différentes variables d'état.

1.3.1.4 Mise en œuvre de la réaction d'électrolyse : du stack au système

Comme évoqué précédemment, un stack est un assemblage de nombreux réacteurs électrochimiques ouverts fonctionnant en parallèle. Le fonctionnement de ces réacteurs implique de nombreux phénomènes physiques couplés (Figure 1-9). Cela impose ainsi la régulation de différentes variables afin de contrôler le fonctionnement du stack dans des conditions opératoires optimales non seulement d'un point de vue efficacité mais également de la dégradation, du vieillissement, de la pureté des gaz, etc... Ces fonctions de régulation ne peuvent être assurées par le stack seul et passe donc par la construction d'une architecture de composants et circuits auxiliaires afin d'assurer :

- La gestion des produits : évacuer les gaz produits, réguler leur pression ainsi que leur degré de pureté ;
- La gestion des réactifs : réguler la concentration de l'eau et son débit de circulation ;
- La régulation de la température des stacks ;
- La régulation de l'alimentation électrique du stack et des autres composants électriques du système.

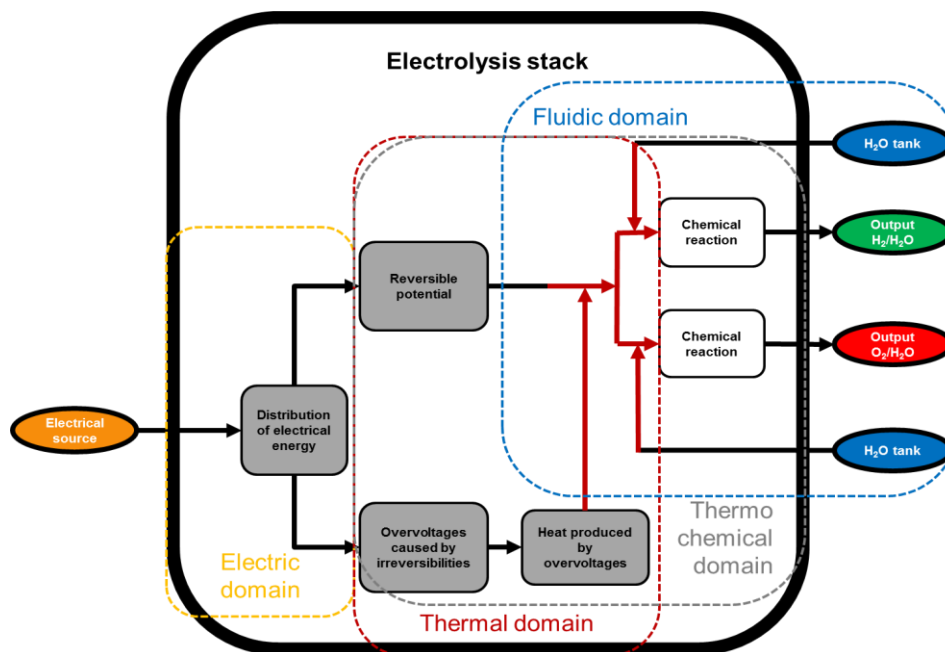


Figure 1-9 : Couplage multiphysiques des différents phénomènes physiques au sein d'un stack d'électrolyse (inspiré de [6])

Chacun de ces groupes fonctionnels est développé au sein des lignes qui suivent. Le groupe gestion des produits a pour fonctions de : (i) séparer les réactifs des produits, (ii) purifier les gaz produits pour atteindre un niveau de pureté compatible avec le type d'usage considéré en aval du système d'électrolyse [35], (iii) réguler la pression des gaz en sortie du système. Ainsi ce groupe particulier se compose de séparateurs de phase permettant de séparer l'eau en circulation des gaz produits par le stack, d'unités de purifications des gaz (tels que des condenseurs, des sécheurs, des colonnes déoxo) et de vannes contrôlées permettant de réguler la pression des gaz. Le groupe gestion des réactifs doit alimenter le stack en eau d'une

certaine pureté⁴. Le stack doit par ailleurs être alimenté avec un débit d'eau suffisant pour, d'une part, l'alimentation en réactif et, d'autre part, la bonne évacuation des gaz produits. Ce groupe est ainsi constitué d'une unité de purification d'eau et de circuits de circulation d'eau, intégrant des pompes de circulation, des filtres et des séparateurs de phases présentés ci-dessus. Le niveau d'eau au sein de ces séparateurs doit être maintenu entre deux valeurs limites hautes et basses de telle sorte d'éviter d'inonder les circuits de gaz avec de l'eau liquide, et d'éviter la présence de gaz dans les circuits de circulation d'eau. Ainsi le groupe gestion des réactifs intègre également des vannes contrôlées qui permettent de réguler les niveaux d'eau au sein de ces séparateurs.

Le groupe gestion thermique a pour rôle de réguler la température du stack afin d'obtenir un compromis entre efficacité et vieillissement des composants du stack. Il se constitue d'un élément de production de froid (ventilateurs, refroidisseurs), d'un circuit de circulation d'un caloporteur au sein duquel est intégré un ou plusieurs échangeurs. De manière générale, ce circuit intègre un seul échangeur, positionné au niveau du circuit de recirculation de l'eau côté anode. En plus de permettre l'alimentation en réactif et la bonne évacuation des gaz produits, les circuits de circulation d'eau assure également la fonction de caloporteur afin de transporter et d'évacuer une partie de la chaleur produite par le stack.

Enfin, le groupe régulation de l'alimentation électrique doit permettre : (i) d'adapter le signal électrique entrant, peu importe sa nature aux caractéristiques courant-tension du stack⁵ [50], (ii) de transformer et fournir le courant nécessaire à l'alimentation des « autres » composants électriques du système. Cette fonction d'adaptation est assurée par des circuits électriques composés notamment de convertisseurs. Un schéma technologique générique d'un système d'électrolyse PEM est ainsi présenté au sein de la Figure 1-10.

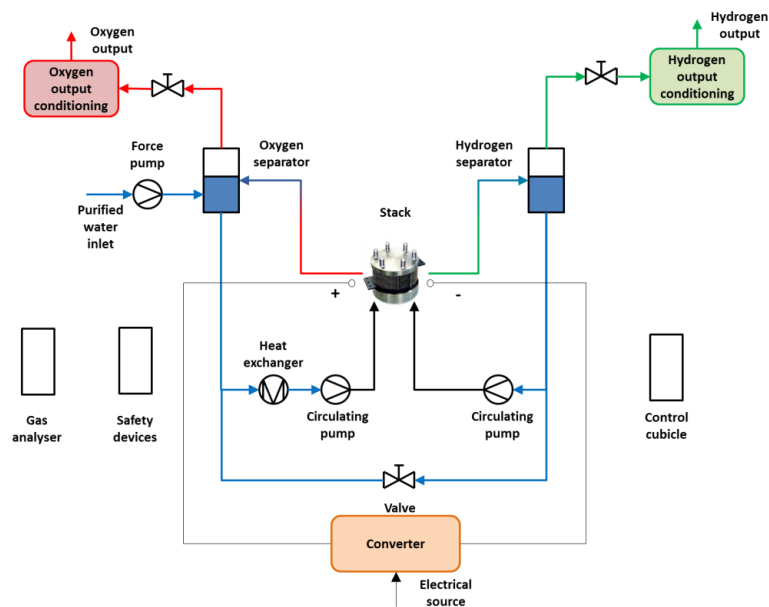


Figure 1-10 : Schéma technologique d'un système d'électrolyse PEM

⁴Un stack d'électrolyse PEM nécessite une eau dont la résistivité est supérieure à 1 MΩ [48] afin d'éviter les réactions parasites et la pollution des particules de catalyseurs et de la membrane échangeuse de protons.

⁵Cette adaptation du courant électrique est très importante en raison de l'influence non négligeable de la qualité du courant délivré à un stack d'électrolyse sur son efficacité de conversion électrochimique. Cet aspect est notamment mis en évidence à travers l'impact de la présence de résidus harmoniques à la sortie d'un redresseur non seulement sur l'efficacité mais également sur le comportement thermique du stack [49].

L'intégration d'un stack au sein d'un système fonctionnel implique ainsi la présence de différents actionneurs (pompes, vannes, refroidisseurs, convertisseur du stack⁶) qu'il est nécessaire de commander. C'est le rôle occupé par le contrôle-commande général intégré à tout système d'électrolyse (Figure 1-11). Ces actionneurs du système sont intégrés au sein des boucles de régulation des différentes variables régulées du système. Ces boucles de régulation intègrent également des chaînes de mesure qui doivent, en outre, permettre de détecter, identifier et prévenir toute anomalie de fonctionnement afin de s'assurer de l'intégrité du système et de maîtriser les risques liés à la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène. Par ailleurs, le système de contrôle a pour rôle d'assurer la répartition de la puissance disponible en entrée entre les différents composants électriques du système pour assurer son bon fonctionnement [6,51]. Cette répartition de puissance se fait à travers l'ajustement des valeurs de consignes des variables régulées. Il est donc nécessaire de prendre en compte, non seulement la puissance disponible mais également, les contraintes de fonctionnement liées à la régulation du fonctionnement du système d'électrolyse. Le système de contrôle doit dès lors intégrer la diversité des temps caractéristiques issus du caractère multiphysique du système afin d'assurer le fonctionnement du système dans des bonnes conditions d'efficacité, fiabilité et sûreté. Enfin, le système de contrôle doit permettre de réguler le mode de fonctionnement du système (marche, arrêt, stand-by) en fonction de la puissance disponible en entrée du système.

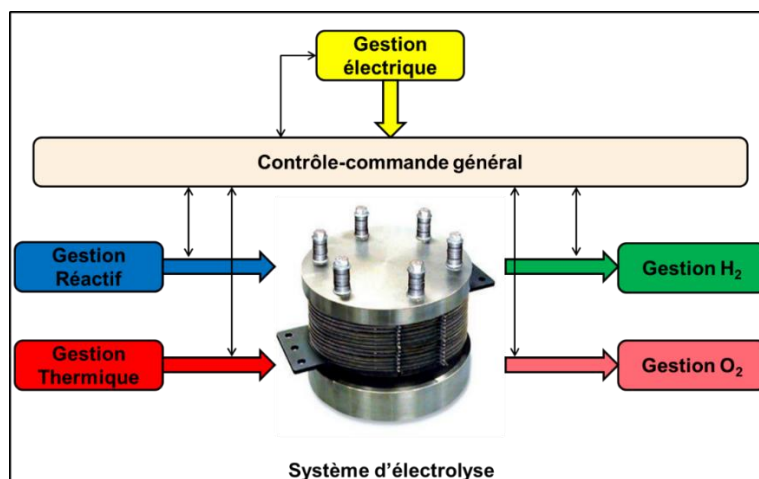


Figure 1-11 : Représentation fonctionnelle du contrôle commande d'un système d'électrolyse PEM

Etant donné ses nombreux composants et le caractère multiphysique des phénomènes régissant son fonctionnement, un système d'électrolyse est donc un système complexe (Figure 1-9 et Figure 1-10). Cette complexité implique des problématiques de conception et de fonctionnement, dont certaines sont énumérées au sein des lignes qui suivent : (i) à l'échelle de la cellule : assurer une distribution du courant uniforme, minimiser les gradients de température, assurer une bonne évacuation des gaz produits à travers les couches de diffusion poreuses, assurer une bonne diffusion des espèces réactives des plaques bipolaires vers les sites actifs, avoir une bonne distribution des points de triples contacts au niveau de des assemblages membrane-électrode, gérer les problématiques diphasiques (recouvrement

⁶ Les « autres » convertisseurs éventuels (ceux des composants électriques auxiliaires) sont commandés par le système de contrôle-commande afin d'assurer le fonctionnement des composants électriques auxiliaires en fonction des points de consignes des différentes variables régulées du système. Ils font donc office de pré-actionneurs des boucles de régulation des différentes variables contrôlées de la chaîne hydrogène [6,51].

des sites actifs, augmentation de la résistance interne de la cellule, blocage à la diffusion des espèces réactives vers les sites actifs), assurer une bonne réponse électrique et une bonne efficacité ; (ii) à l'échelle du stack : assurer une température uniforme entre les cellules, assurer une bonne répartition du débit d'espèces réactives entre les cellules, minimiser les pertes hydrauliques, et assurer une bonne évacuation des gaz produit des plaques bipolaires à la sortie du stack en passant par les clarinettes d'interconnexion ; (iii) à l'échelle du système : assurer une bonne régulation des variables contrôlées (température du stack, tension du stack, niveau de liquide au sein des séparateurs, etc...), optimiser les stratégies de pilotage multistacks et optimiser la consommation des auxiliaires en fonction du point de fonctionnement du système pour maximiser son efficacité. Le traitement de ces problématiques passe, d'une part, par des travaux expérimentaux [52–56,47,57–65], et d'autre part, par la modélisation.

1.3.2 Objectifs de la thèse

Initialement, les systèmes d'électrolyse commerciaux étaient conçus pour fonctionner en régime nominal. La nature des besoins liés à leur développement (notamment le couplage à des sources électriques intermittentes) implique des sollicitations intermittentes dont les impacts quant au fonctionnement du système sont encore méconnus. Il est donc nécessaire de proposer une analyse détaillée du comportement dynamique des systèmes d'électrolyse PEM. Cette dernière doit permettre : (i) d'identifier les contraintes supplémentaires et les verrous technologiques et scientifiques éventuels liés à la sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM (que cette intermittence soit de l'ordre de la seconde, de la minute ou de l'heure) ; (ii) prédire le comportement et caractériser les performances (efficacité, flexibilité et capacité de suivi de charge, qualité des gaz produits, fiabilité, etc.) de tels systèmes en conditions d'alimentation intermittente ; (iii) les réponses apportées aux deux premiers points doivent permettre d'envisager l'amélioration de la conception de tels systèmes sur le plan hardware (architecture du système, dimensionnement des composants) comme software (lois de contrôle et stratégies de pilotage) pour des cas d'études particuliers.

Ces problématiques techniques représentent les différents objectifs de la thèse. Elles s'inscrivent dans un contexte de défaut de compétitivité de la technologie d'électrolyse PEM pour la production d'hydrogène par rapport au reformage du méthane [23]. Dans le cadre d'une tendance à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, il est nécessaire d'améliorer cette compétitivité économique, au-delà des seules politiques publiques (incitations et subventions, taxe carbone, etc.). Pour répondre à ces problématiques techniques et économiques intimement liées, la modélisation représente un outil puissant. En effet, la modélisation est à présent pleinement intégrée dans le développement de systèmes technologiques : elle permet de mener différentes études relatives à la conception, au design, à la caractérisation du comportement et des performances de manière bien plus rapide que par l'intermédiaire de travaux expérimentaux seuls.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, il est donc nécessaire de développer un modèle de système d'électrolyse PEM. Ce modèle doit se destiner à l'analyse du comportement dynamique du système sous contrainte de sollicitation intermittente afin de répondre aux problématiques évoquées ci-dessus. Dans le but de construire un cahier de charges de modélisation adapté aux objectifs de la thèse présentés ci-dessus, il est nécessaire de définir

ce qu'est un modèle, ses différents usages possibles, et les différentes approches disponibles ; en somme, de répondre à la question : « quel modèle pour quel usage ? ». C'est l'objet du paragraphe suivant.

1.3.3 Quel modèle pour quel usage ?

1.3.3.1 Un modèle pour quoi faire ?

Un modèle consiste à relier les variables d'entrée aux variables de sortie du système par des équations mathématiques incluant également des variables internes et différents paramètres. La définition des conditions initiales des différentes variables et des valeurs des différents paramètres permet la mise en œuvre du modèle à travers des simulations. La construction d'un modèle n'est pas en fin en soi. Sa phase de développement intègre nécessairement une étape de définition du besoin et des objectifs. Ainsi, on énumère, de façon non exhaustive, différentes finalités liées à l'utilisation de modèles de systèmes technologiques : (i) la compréhension des phénomènes ; (ii) la commande ; (iii) l'analyse dynamique : analyse des transitoires, analyse de la répartition des différentes dynamiques (lentes et rapides), etc. ; (iv) le diagnostic : la détection et la localisation de défauts ; (v) le placement de capteurs et la synthèse d'observateur pour satisfaire des contraintes de commandabilité, observabilité et/ou surveillabilité ; (vi) le pronostic ; (vii) le dimensionnement des composants technologiques ; (viii) la caractérisation de l'efficacité du système pouvant mener à des études technico-économiques à l'échelle de la durée de vie du système.

1.3.3.2 Un modèle, comment faire ?

L'obtention du type de modèle pour un usage particulier doit souvent répondre à un compromis entre la simplicité du modèle et sa précision : *un modèle trop simple est faux et un modèle trop complexe est inutilisable*. Un seul modèle ne pouvant répondre à tous les enjeux exposés ci-dessous, différentes approches de modélisation ont été identifiées et sont exposées ci-dessous. On distingue d'une part les modèles de connaissance et d'autre part les modèles de représentation.

1.3.3.2.1 Modèles de connaissance

Modèles analytiques

Ces modèles reposent sur une description mathématique des phénomènes régissant le fonctionnement de chacun des composants du système. Ils font appels à des équations et lois génériques. Ces modèles ont un sens physique très important et représentent un outil de caractérisation et de compréhension de phénomènes jusqu'à des échelles très petites. La difficulté principale est qu'ils peuvent nécessiter une grande puissance de calcul et ne sont pas nécessairement adaptés au pilotage des systèmes.

Modèles énergétiques

Ces modèles consistent à représenter un système d'un point de vue énergétique : au sein d'un système, l'énergie peut être échangée, dissipée, stockée... Ces concepts génériques découlent des principes fondamentaux de conservation de la puissance et de continuité de l'énergie. Cette approche, intrinsèquement multiphysique et dynamique est portée par différents formalismes graphiques dont les Bond Graph (ou Graphes de liaison) et la REM (Représentation Énergétique Macroscopique).

1.3.3.2.2 Modèles de représentation

Modèles empiriques

Les modèles empiriques ne consistent pas à décrire les phénomènes régissant le fonctionnement du système mais ses courbes caractéristiques à travers des équations paramétrées. Ils sont obtenus sur la base du traitement mathématique des courbes expérimentales. Ils reposent sur la mise en œuvre d'équations ne reposant pas sur des lois ou équations physiques générales, et ne font donc pas appel aux paramètres intimes du système, souvent peu évidents à connaître. Ces modèles dits de conduite présentent ainsi l'avantage d'éviter la description des phénomènes complexes par des équations mathématiques mais sont « pauvres » dans la phase d'analyse et de synthèse (dimensionnement, synthèse de correcteurs...) puisque les paramètres du modèle n'ont aucun sens physique. Leur développement est donc relativement simple et leur mise en œuvre rapide.

Modèles semi-empiriques

On regroupe également dans cette catégorie, les modèles dits semi-empiriques, largement utilisés pour décrire le comportement macroscopique des composants et des systèmes. Ces modèles font appel à des paramètres calés expérimentalement. Ils constituent une approche intermédiaire entre les modèles analytiques et les modèles empiriques que ce soit en termes de finesse et de temps de calcul.

Modèles équivalents électriques

Les modèles équivalents électriques permettent d'associer les différents phénomènes internes à la cellule électrochimique, à leurs impacts sur sa réponse électrique. En d'autres mots, ces modèles reflètent donc d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux en les décrivant à travers une analogie électrique. Ils permettent donc de décrire le comportement électrique de la cellule ou du stack d'électrolyse. Ils permettent, en outre, de caractériser l'impédance électrique du stack d'électrolyse.

1.3.3.3 Enjeu du travail de modélisation

Pour chacune de ces approches de modélisation, les modèles peuvent différer selon le caractère multiphysique, le caractère dynamique et l'échelle de modélisation retenus. L'enjeu est ici de trouver la bonne approche par rapport au positionnement de la thèse. En d'autres termes, répondre à la question générique : quel modèle, pour quoi faire ? Pour cela il est nécessaire de procéder à un état de l'art des travaux de modélisation de systèmes d'électrolyse. C'est l'objet du sous-chapitre suivant.

1.4 Etat de l'art sur la modélisation de systèmes d'électrolyse

L'objectif de cette partie est de présenter un état de l'art exhaustif des travaux de modélisation de systèmes d'électrolyse dits « basse-température », c'est-à-dire les technologies PEM et alcaline. Même si la technologie alcaline est industrialisée depuis quelques décennies [66], les premiers travaux de modélisation de systèmes d'électrolyse datent des années 1990 [45]. Pour la technologie PEM, les efforts ont dans un premier temps été menés sur la pile combustible. Ils sont peu à peu transférés vers l'électrolyse et les premiers travaux de modélisation concernant l'électrolyse PEM datent du début des années 2000 [67,68]. Même si il est relativement récent, en comparaison de l'avancement des travaux de modélisation

concernant la pile à combustible [69], la modélisation est à présent un domaine de recherche à part entière dans le développement de la technologie d'électrolyse.

La revue de l'état de l'art a permis de mettre en évidence environ 80 papiers correspondant à une cinquantaine de modèles d'électrolyseurs différents, qu'ils soient issus de travaux spécifiques à l'électrolyse ou de travaux traitant de chaînes hydrogène complètes (Figure 1-12). Ces modèles ont été développés suivant différents objectifs énumérés ci-après : (i) la compréhension des phénomènes [68,70], y compris les phénomènes de dégradation [71], (ii) la caractérisation des performances ; (iii) le développement de systèmes de contrôle ; (iv) le diagnostic et le pronostic. Etant donné le nombre de papiers identifiés, les différentes approches de modélisation et les objectifs liés pour chacun de ces modèles, et dans le but de présenter un état de l'art intelligible, structuré, clair et compréhensif, une méthode de classification des différents modèles a été élaborée. Cette classification se base sur les travaux similaires consacrés aux modèles d'électrolyse [33,72] ou de pile à combustible ou de pile à combustible [36,37].

Par ailleurs, différents états de l'art sont disponibles en ce qui concerne la modélisation de systèmes d'électrolyse basse-température. Néanmoins, d'une part ils ne sont pas assez exhaustifs et ne permettent pas d'avoir une vue d'ensemble des travaux existants [28,73], et d'autre part, ils sont focalisés sur les phénomènes de transport au sein de la membrane PEM [72].

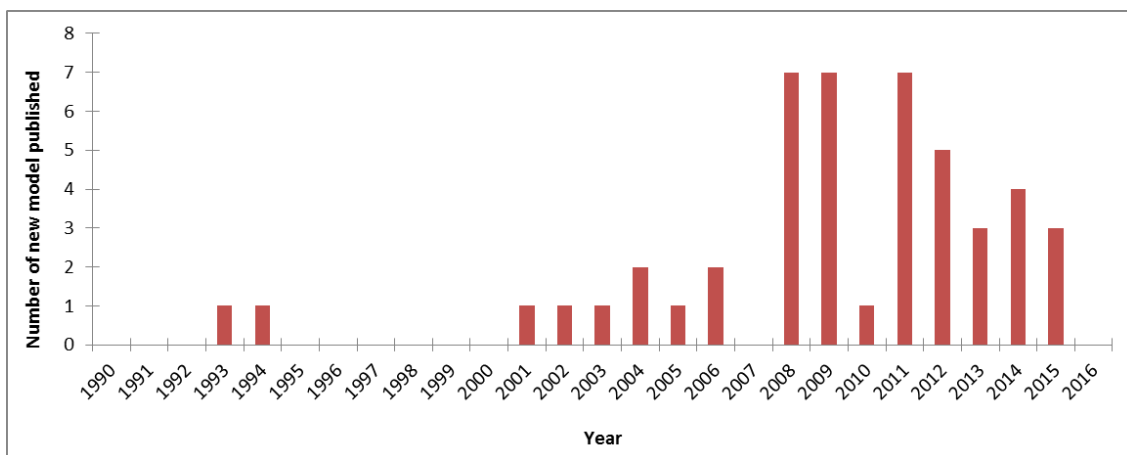


Figure 1-12 : Nombre de travaux sur la modélisation de systèmes d'électrolyse publiés année par année depuis 1990.

1.4.1 Classification proposée pour l'analyse des modèles existants

L'objectif de cet état de l'art est d'une part d'avoir une vue d'ensemble du champ scientifique que représente la modélisation de système d'électrolyse et d'autre part de fournir une analyse détaillée de chaque modèle identifié. Pour cela, une classification des différents types de modèles, basée sur des critères spécifiques est proposée. Les critères retenus au sein de cette classification sont les suivants : la nature des phénomènes physiques représentés, l'approche de modélisation, le caractère dynamique et l'échelle de modélisation. Puisque chaque domaine physique est traité de manière séparé au sein des modèles, chaque modèle analysé peut être subdivisé en différents modèles monophysiques :

- Les modèles électrochimiques qui permettent de décrire la réponse électrochimique des cellules d'électrolyse (et par extension des stacks d'électrolyse).
- Les modèles électriques qui décrivent les phénomènes électriques se déroulant au sein des autres composants électriques du système (convertisseurs, pompes, groupe froid, etc.).
- Les modèles thermiques pour calculer les différentes températures au sein du système et leur évolution, afin notamment, d'inclure l'impact de la température sur la réponse électrique du stack d'électrolyse et donc sur ses performances.
- Les modèles de transfert de matière qui permettent de décrire les phénomènes de transport de matière au sein d'une cellule d'électrolyse
- Les modèles fluidiques qui permettent de décrire la circulation de l'électrolyte au sein du système et de calculer les différents débits et pressions au sein du système

Bien que ces différents modèles soient plus ou moins bien couplés, leur conception se veut modulaire. On trouve dès lors des modèles se contentant d'une représentation électrochimique, ceux intégrant un modèle thermique, ceux intégrant un modèle de transport dans la membrane mais pas de modèle thermique etc... Afin d'avoir une vision d'ensemble de ces travaux de modélisation existant, le choix est fait ici de réaliser une présentation compartimentée en fonction des domaines physiques auxquels se rattachent les différents sous-modèles, à la manière dont sont construits les différents modèles rencontrés. Ce travail de dissection des modèles permet une analyse fine de la manière dont est traitée chaque composante physique. Par conséquent pour chaque domaine physique, la classification des modèles se basent sur les critères suivants :

- L'approche de modélisation :
 - Les modèles empiriques basés sur des équations paramétriques obtenues par des traitements mathématiques des courbes expérimentales. Par conséquent, les paramètres de ces modèles n'ont pas de signification physique.
 - Les modèles analytiques basés sur des lois et principes physiques génériques. Tous les paramètres ont une signification physique même si certains d'entre eux sont calés expérimentalement ou calculés par l'intermédiaire de corrélations empiriques.
- Le caractère dynamique :
 - Les modèles statiques, construits à partir d'équations algébriques liant les variables du modèle. Ces équations n'intègrent pas la variable « temps » : $X = f(Y)$;
 - Les modèles dynamiques à paramètres localisés, construits à partir d'équations différentielles ordinaires, avec des variables qui ne dépendent que du temps. Ces modèles sont de type entrée/sortie (E/S) et adaptés à l'analyse et la synthèse de loi de pilotage (contrôle et surveillance).
 - Les modèles dynamiques à paramètres distribués, constitués d'équations différentielles à dérivées partielles, intégrant la distribution spatiale des différentes variables et paramètres. Ces modèles complexes sont principalement utilisés pour le dimensionnement, l'analyse et la conception de processus en génie des procédés.
 - Les modèles quasi-statiques, dérivés des modèles dynamiques. Les équations utilisées ne sont plus des équations différentielles à résoudre, mais des

équations à pas de temps en supposant l'évolution temporelle des différentes variables comme quasi-statique : $X(t + \Delta t) = X(t) + \Delta t \cdot K$.

- L'échelle de modélisation :
 - Cellule/Stack : Dans la très grande majorité des modèles, une seule cellule est considérée, en supposant que toutes les cellules ont le même comportement. Ainsi, les variables « stack » sont calculées à partir des variables « cellule » et le nombre de cellules composant le stack.
 - Système : modèles qui intègrent non seulement le stack mais également le « Balance of Plant » et les composants auxiliaires.

Un exemple de cette classification est illustré pour les modèles électrochimiques par la Figure 1-13. Les mêmes schémas de classification sont donnés par la suite pour chaque composant physique (modèles électriques, modèles thermiques, modèles de transfert de matière et modèles fluidiques). Chaque modèle est alors analysé au filtre de cette classification. Puisque la technologie alcaline était pleinement intégrée dans le périmètre initial de la thèse, l'état de l'art des modèles existants réalisé concerne à la fois la technologie PEM et la technologie alcaline. Par ailleurs, il semble intéressant de mentionner les travaux sur l'alcalin afin de mentionner les éventuelles différences de modélisation existant avec la technologie PEM. Pour ces deux raisons, même si la technologie alcaline n'est pas intégrée dans le périmètre de la thèse, les travaux de modélisation ont été revus et sont cités au sein de cet état de l'art. Les technologies PEM et alcaline sont ainsi traitées ensemble du fait du peu de différences que présentent les modèles développés jusqu'à présent. Les différences sont tout de même mises en évidence et se concentrent essentiellement au sein des modèles de transfert de matière.

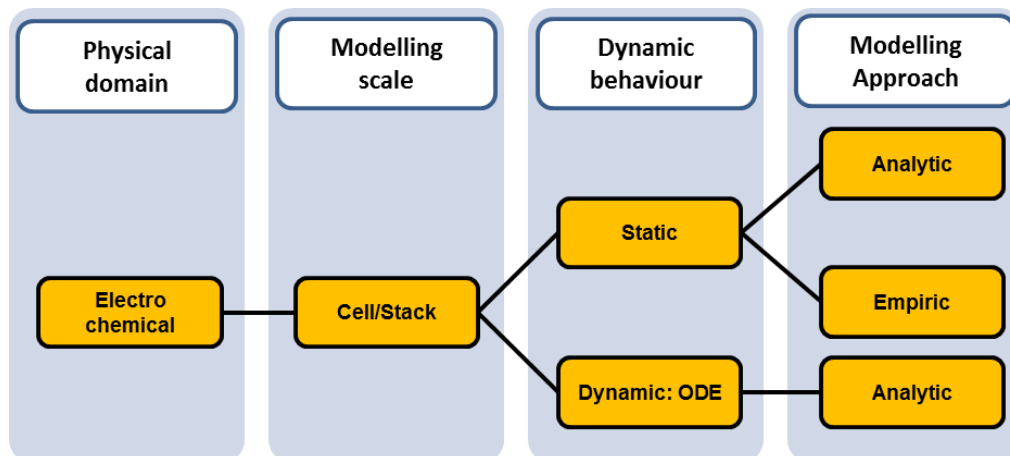


Figure 1-13 : Classification des modèles électrochimiques

1.4.2 Modélisation de systèmes d'électrolyse

1.4.2.1 Modèles électrochimiques

Une cellule électrochimique est un système qui permet la conversion d'une énergie électrique en une énergie chimique. L'écriture des bilans de matière pour ce système thermodynamique particulier permet d'écrire que la quantité d'hydrogène produit par la cellule d'électrolyse est proportionnelle à l'intensité du courant (I) débitée à travers cette dernière [25]. Cette équation est communément appelée loi de Faraday :

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I}{\nu_{H_2} \cdot F} = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (39)$$

Avec \dot{n}_{H_2} , le débit molaire de production d'hydrogène, ν_{H_2} le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène dans la réaction d'électrolyse de l'eau et F la constante de Faraday.

Afin de rendre compte du fait que l'intégralité des électrons transitant au sein de la cellule n'est pas impliquée dans la réaction d'électrolyse (courants de fuite, réactions parasites, etc...), l'équation précédente intègre un rendement appelé rendement de Faraday ($\eta_{faraday}$) :

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_{faraday} \frac{I}{2 \cdot F} \quad (40)$$

Ce rendement n'est parfois pas évoqué. Dans certains modèles, il est supposé très proche voire égal à 1 (en particulier pour les modèles d'électrolyseurs PEM [41,50,74–76]). Par ailleurs, ce rendement peut être calculé empiriquement à partir des conditions opératoires comme la température T ou l'intensité du courant selon les expressions ci-dessous (équation (41) [45] et équation (42) [77–79]).

$$\eta_{far} = B_1 + B_2 \cdot \exp\left(\frac{B_3 + B_4 \cdot T + B_5 \cdot T^2}{I}\right) \quad (41)$$

$$\eta_{far} = \frac{\left(\frac{I}{A}\right)^2}{f_1 + \left(\frac{I}{A}\right)^2} f_2 \quad (42)$$

Avec A , B_i et f_i des coefficients empiriques.

La loi de Faraday, seule, ne permet pas de caractériser l'efficacité de la cellule d'électrolyse. Pour cela, il est nécessaire de décrire sa réponse électrique. La réponse électrique d'une cellule d'électrolyse peut être considérée soit comme statique soit comme dynamique.

1.4.2.1.1 Approche statique

La réponse électrique d'une cellule d'électrolyse (et par extension d'un stack d'électrolyse) est relativement rapide (exemple de 50 ms pour un stack PEM [1], comparé au temps de réponse du système global [80]). Par conséquent, pour modéliser la réponse électrochimique d'une cellule d'électrolyse, l'approche statique est retenue dans la très grande majorité des modèles. Ainsi, l'adoption de cette approche suppose que l'équilibre électrique des cellules d'électrolyse est établi de manière instantanée pour chaque pas de temps de simulation. En d'autres termes, une cellule d'électrolyse peut être considérée comme un unique élément résistif non-linéaire. En conséquence, cette approche consiste en la description mathématique de la caractéristique courant-tension de la cellule, c'est-à-dire la description mathématique de sa courbe de polarisation. Cette description mathématique peut s'effectuer aussi bien à l'aide de modèles analytiques ou empiriques.

1.4.2.1.1.1 *Modèles analytiques*

Ces modèles reposent sur une description mathématique de la courbe de polarisation basée sur des lois et des équations physiques génériques. Ils impliquent l'utilisation de paramètres ayant une signification physique. Les paragraphes qui suivent permettent de décrire les différentes équations utilisées au sein des différents modèles afin de décrire chacun des

termes de la courbe de polarisation d'une cellule d'électrolyse : le potentiel réversible (E_{rev}) et les surtensions provenant de différentes sources d'irréversibilités (équation (43)) : les surtensions d'activation à l'anode ($E_{act,ano}$) et à la cathode ($E_{act,cat}$), les surtensions ohmiques (E_{ohm}) et les surtensions de diffusion (E_{diff}) aussi appelées surtensions de concentration.

$$E_{cell} = E_{rev} + E_{act,ano} + E_{act,cat} + E_{ohm} + E_{diff} \quad (43)$$

1.4.2.1.1.1 Potentiel réversible

Le potentiel réversible est le potentiel minimal à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse afin que la réaction de dissociation de l'eau puisse se produire. Il est composé de deux termes. Le premier est le potentiel réversible dans les conditions standard et le second permet de décrire la déviation par rapport aux conditions standards.

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{2.F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (44)$$

Avec R la constante des gaz parfaits, P_i la pression partielle de l'espèce i et a_i l'activité chimique de l'espèce i .

En supposant que les gaz sont humides et que les pressions anodiques et cathodiques sont égales, l'équation (45) peut être établie [81,82].

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{RT}{2.F} \ln \left(\frac{1,5 \cdot (P - P_{H_2O})}{P_{H_2O}} \right) \quad (45)$$

La valeur du potentiel réversible standard à 298K est de 1.229V. Ce potentiel dépend de la température. Par conséquent, de nombreuses corrélations (qu'elles soient empiriques ou basées sur les lois de Kirchhoff et des tables thermodynamiques) ont été relevées dans les différents modèles de systèmes d'électrolyse (Tableau 1-2 et Figure 1-14).

Corrélations pour le potentiel réversible standard	ID	Références
$E^0(T) = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 9,84 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$	REV I	[75,76,83–85]
$E^0(T) = 1,5241 - 1,2261 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,1858 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 5,6692 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	REV II	[86]
$E^0(T) = 1,50342 - 9,956 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,5 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	REV III	[82,87]
$E^0(T) = 1,229 - 8,5 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298)$	REV IV	[38–42]
$E^0(T) = 1,449 - 0,0006139 \cdot T - 4,592 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1,46 \cdot 10^{-10} \cdot T^3$	REV V	[88]

Tableau 1-2 : Différentes corrélations pour le calcul du potentiel réversible

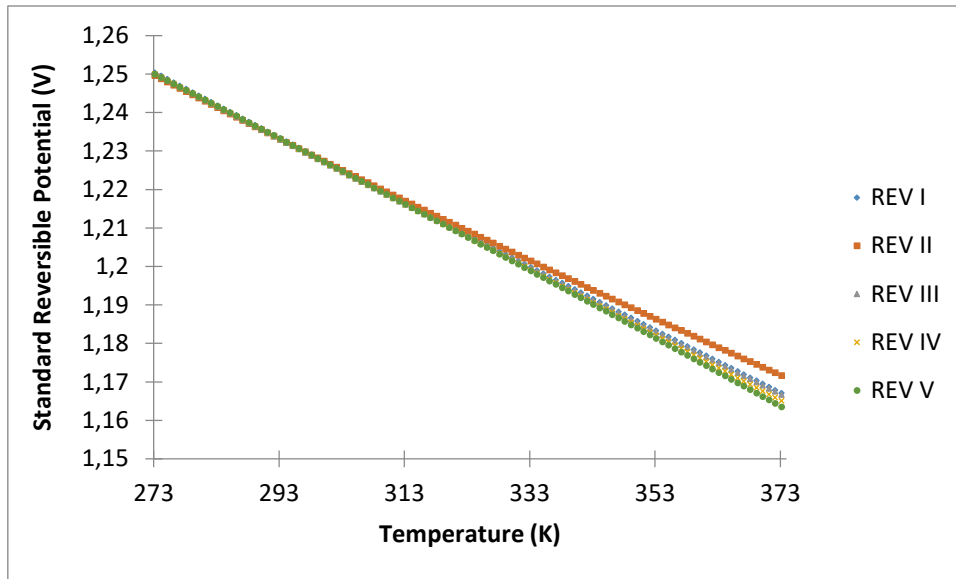


Figure 1-14 : Comparaison des différentes corrélations de l'évolution du potentiel réversible en fonction de la température

1.4.2.1.1.2 Surtensions d'activation

Les surtensions d'activation proviennent de la cinétique des réactions de transfert électronique se produisant au niveau de zones de triple-contact. En appliquant la théorie du complexe activé pour les deux demi-réactions, l'équation de Butler-Volmer peut être établie (équation (46)).

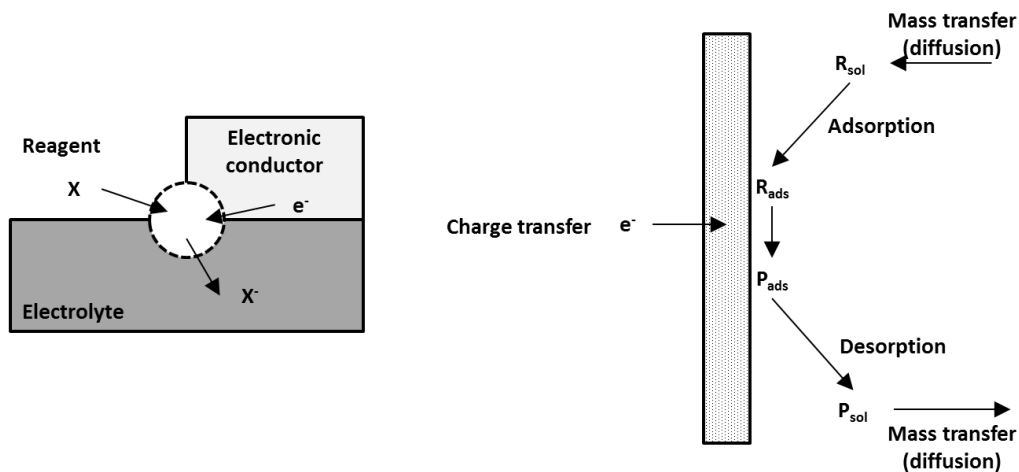


Figure 1-15 : La zone du triple contact et représentation du processus électrochimique à une électrode

$$I = I_{0,k} \left[\frac{C_{PE}}{C_{PS}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) - \frac{C_{RE}}{C_{RS}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) \right] \quad (46)$$

Avec C_{PE} , C_{RE} , C_{PS} and C_{RS} les différentes concentration en produits (P) et réactifs (R) respectivement à proximité des sites réactifs (E) et dans la solution (S), α_k et $I_{0,k}$ respectivement le coefficient de transfert de charge et la densité de courant d'échange de la demi-réaction se produisant à l'électrode k , z le nombre d'électrons impliqués dans la demi-réaction.

Quelques hypothèses sont prises afin d'obtenir une expression de ces surtensions d'activation en fonction de la densité de courant. La première est de considérer que les phénomènes de diffusion ne sont pas limitants dans le processus électrochimique. Ainsi, les concentrations dans la solution et à proximité des sites actifs sont considérées comme égales (équation (47)).

$$I = I_{0,k} \left[\exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) \right] \quad (47)$$

Ensuite, en supposant que le coefficient de transfert de charge est égal à 0.5 (hypothèse de symétrie dans l'étape du transfert de charge), l'équation (5) est obtenue à partir de l'équation (47).

$$E_{act,k} = \frac{RT}{F} \sin^{-1}\left(\frac{I}{2I_{0,k}}\right) \quad (48)$$

Certains modèles utilisent l'approximation de Butler-Volmer sous forme sinus hyperbolique sans pour autant considérer les coefficients de transfert de charge égaux à 0,5 (équation (6)). Ils se justifient en écrivant que cette forme est plus adaptée pour du « curve fitting » [76,86,88], sans pour autant causer une grande déviation dans les résultats. Cette justification est à mettre en perspective avec l'obtention d'une valeur des coefficients de transfert de charge en dehors de leur domaine de définition ([0,1]). Cela suggère que le caractère analytique des modèles en question est à revoir.

$$E_{act,k} = \frac{RT}{2 \cdot \alpha_k \cdot F} \sin^{-1}\left(\frac{I}{2I_{0,k}}\right) \quad (49)$$

Une autre expression provenant de l'équation initiale de Butler-Volmer est utilisée, sans qu'elle soit liée au développement de l'équation de B-V suivant des hypothèses particulières (équation (7)). Cette expression peut également amener à des valeurs de coefficients de transfert de charge en dehors de leur domaine de définition.

$$E_{act,k} = \frac{RT}{\alpha_k \cdot F} \sin^{-1}\left(\frac{I}{2I_{0,k}}\right) \quad (50)$$

Finalement, pour des densités de courant suffisamment élevées, on peut négliger le second terme de la relation de Butler-Volmer. On obtient alors la relation dite de Tafel (équation (8)). Le domaine de validité de cette équation est limité aux densités de courant relativement élevées et ne peut s'appliquer pour décrire convenablement les surtensions d'activations pour des faibles densités de courant.

$$E_{act,k} = \frac{RT}{2 \cdot \alpha_k \cdot F} \ln\left(\frac{I}{I_{0,k}}\right) \quad (51)$$

Toutes ces expressions et les références associés sont résumées au sein du Tableau 1-3. La plupart des paramètres électrochimiques utilisés au sein de ces expressions sont des paramètres de calage des différents modèles.

Equations pour le Surtensions d'activation	ID	Références
$I = I_{0,k} \left[\frac{C_{PE}}{C_{PS}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) - \frac{C_{RE}}{C_{RS}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) \right]$	ACT I	[33,73]
$I = I_{0,k} \left[\exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) \right]$	ACT II	X
$E_{act,k} = \frac{RT}{F} \sin^{-1}\left(\frac{I}{2I_{0,k}}\right)$	ACT III	[38,39,44,89]
$E_{act,k} = \frac{RT}{2\alpha_k \cdot F} \sin^{-1}\left(\frac{I}{2I_{0,k}}\right)$	ACT IV	[76,86,88]
$E_{act,k} = \frac{RT}{\alpha_k \cdot F} \sin^{-1}\left(\frac{I}{2I_{0,k}}\right)$	ACT V	[42,83,90,91]
$E_{act,k} = \frac{RT}{2\alpha_k \cdot F} \ln\left(\frac{I}{I_{0,k}}\right)$	ACT VI	[40,41,70,74,75,87,46,92]

Tableau 1-3 : Différentes équations pour calculer les surtensions d'activation

1.4.2.1.1.1.3 Surtensions ohmiques

Les surtensions ohmiques proviennent de la nature des matériaux au sein d'une cellule d'électrolyse qui n'ont pas une conductivité infinie. Les différentes sources de surtensions ohmiques proviennent de l'électrolyte, des électrodes, des plaques bipolaires, des résistances de contact, etc... Trois façons différentes de considérer ces surtensions ont été relevées⁷ :

- Puisque la contribution la plus important est celle de l'électrolyte, une première solution est de supposer que les surtensions ohmiques proviennent uniquement de la résistivité de l'électrolyte. Cette hypothèse ne conduit pas à de grosses erreurs concernant la caractérisation de la résistance électrique globale de la cellule [75]. Pour cela, des corrélations empiriques existent pour déterminer la conductivité de l'électrolyte.
- La seconde solution consiste à considérer non seulement l'électrolyte mais également la résistivité des autres matériaux d'une cellule d'électrolyse [39,75,82,83,87,91,94]. Cette approche est plus complexe puisqu'elle implique de connaître la conductivité de chaque composant dépendant des matériaux et des conditions opératoires. Ainsi, les surtensions ohmiques peuvent être caractérisées à travers la construction de circuit électrique équivalent composés de différentes résistances [42,83].
- La troisième solution consiste à considérer une seule et uniquement résistance équivalente pour la cellule. La valeur de cette résistance est ainsi un paramètre de calage du modèle [38,67,70,74–76].

Pour déterminer la conductivité d'une membrane échangeuse de protons, une corrélation empirique est utilisée. Elle permet d'exprimer la conductivité de la membrane (σ_{PEM}) en fonction de sa température (T) et de son taux d'humidité (λ) (Equation (52)). Cette

⁷ La résistance électrique de la cellule peut être déterminée expérimentalement par différentes méthodes. Elle peut être déterminée par spectroscopie d'impédance ou en utilisant la méthode « current interrupt » [93].

corrélations a d'abord été développée dans l'article [95] puis utilisée dans de nombreux modèles d'électrolyseurs PEM [40–42,44,76,83,90,91,46,92].

$$\sigma_{PEM} = (0.5139.\lambda - 0.326)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (52)$$

Pour calculer la conductivité d'un électrolyte alcalin ($\sigma_{alkaline}$), différentes corrélations empiriques impliquant la température et la concentration molaire (m) (équation (53) [82]) ou massique (w) (équation (54) [87]) sont utilisées. D'autres corrélations peuvent être trouvées dans différents travaux spécifiques sur la conductivité des électrolytes alcalins [96,97].

$$\sigma_{alkaline} = -2,04.m - 0,0028.m^2 + 0,005332.m.T + 207,2.\frac{m}{T} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} &+ 0,001043.m^3 - 0,0000003.m^2.T^2 \\ \sigma_{alkaline} = &-2,96396 - 0,02371.T + 0,12269.w + (5,7e - 5)T^2 + 0,00173w^2 \\ &+ (4,7e - 4)w - (3,6e - 8)T^3 + (2,7e - 6)w^3 \\ &- (8,9e - 6)T.w^2 + (2,4e - 7)T^2.w \end{aligned} \quad (54)$$

Ces différents moyens pour calculer les surtensions ohmiques au sein d'une cellule d'électrolyse et leurs références associées sont résumés au sein du Tableau 1-4.

Considérations pour les Surtensions ohmiques	ID	Références
Caractérisation de la conductivité des matériaux de la cellule : électrolyte seul	OHM I	[40,41,44,67,70,90,46,92]
Caractérisation de la conductivité des matériaux de la cellule : électrolyte et autres matériaux	OHM II	[39,42,75,82,83,87,91,94]
Résistance électrique équivalente de la cellule	OHM III	[38,67,70,74–76]

Tableau 1-4 : Différentes équations pour calculer les surtensions ohmiques

1.4.2.1.1.1.4 Surtensions de diffusion

Pour les hautes densités de courant (au-delà de 2 A.cm⁻²), les phénomènes de diffusion de matière au sein d'une cellule d'électrolyse peuvent devenir limitants [76]. Cela impacte la courbe de polarisation et il est nécessaire d'intégrer cette contribution appelée surtension de diffusion ou surtension de concentration. La revue de la littérature fait état de différentes équations permettant de prendre en compte ces surtensions.

- A travers le calcul des concentrations intégrées à l'équation génériques de Butler-Volmer [33,73];

$$I = I_{0,k} \left[\frac{C_{PE}}{C_{PS}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) - \frac{C_{RE}}{C_{RS}} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT}\right) \right] \quad (55)$$

- A travers l'intégration d'un paramètre « courant limite de diffusion » (I_{lim}) au sein de la représentation des surtensions d'activation [67,75,98];

$$E_{act,k} = \frac{RT}{\alpha_k \cdot F} \ln \left(\frac{\frac{I}{I_{0,k}}}{1 - \frac{I}{I_{lim}}} \right) \quad (56)$$

- En intégrant ce paramètre au sein d'équations particulières de la forme suivante [40] [92] (avec β_i des paramètres calés expérimentalement);

$$E_{diff} = \frac{R.T}{2.\beta.F} \ln\left(1 + \frac{I}{I_{lim}}\right) \quad (57)$$

$$E_{diff} = J \left(\beta_1 \frac{I}{I_{lim}} \right)^{\beta_2} \quad (58)$$

- En calculant les concentrations des espèces, l'équation de Nernst est utilisée par rapport à un état de référence [42,83,91,94].

$$E_{diff} = \frac{R.T}{2.F} \ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right) \quad (59)$$

Ces équations et leurs références associées sont résumées au sein du Tableau 1-5.

Equations des surtensions de diffusion	ID	Références
$I = I_{0,k} \left[\frac{C_{PE}}{C_{PS}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{R.T}\right) - \frac{C_{RE}}{C_{RS}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{R.T}\right) \right]$	DIFF I	[33,73]
$E_{act,k} = \frac{R.T}{\alpha_k \cdot F} \ln\left(\frac{\frac{I}{I_{0,k}}}{1 - \frac{I}{I_{lim}}}\right)$	DIFF II	[67,75,98]
$E_{diff} = \frac{R.T}{2.\beta.F} \ln\left(1 + \frac{I}{I_{lim}}\right)$	DIFF III	[40]
$E_{diff} = J \left(\beta_1 \frac{I}{I_{lim}} \right)^{\beta_2}$		[92][38,39,44,89]
$E_{diff} = \frac{R.T}{2.F} \ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right)$	DIFF IV	[42,83,91,94]

Tableau 1-5 : Différentes équations pour calculer les surtensions de diffusion

1.4.2.1.1.1.5 Impact des bulles sur la courbe de polarisation

La dissociation des molécules d'eau en dioxygène et dihydrogène implique la production de bulles au sein de la cellule d'électrolyse. Ces bulles ont différents impacts. Le premier est le recouvrement des sites actifs. Ce phénomène est traité par l'intermédiaire d'une correction de la surface réellement accessible pour la réaction ($A_{available}$).

$$A_{available} = A_{total} - A_{hidden} \quad (60)$$

Cette surface occultée (A_{hidden}) s'exprime en fonction d'un coefficient de recouvrement (θ) qui peut être calculé à l'aide de corrélations empiriques telles que celle reportée par Hammoudi et al. [82].

$$A_{hidden} = A_{total} \cdot \theta \quad (61)$$

$$\theta = \left(-97.25 + 182 \cdot \frac{T}{T_0} - 84 \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \left(\frac{I}{I_{lim}} \right)^2 \quad (62)$$

Le second impact est l'augmentation de la résistance électrique de la cellule du fait de la moindre conductivité des bulles de gaz par rapport à l'électrolyte. Ce phénomène est traité pour la technologie alcaline en corrigeant la conductivité de l'électrolyte [87].

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_{free}} = (1 - \varepsilon)^2 \quad (63)$$

Avec σ_e la conductivité corrigée de l'électrolyte en présence de bulles, σ_{free} la conductivité de l'électrolyte en l'absence de bulles, et ε un coefficient proportionnel au facteur de recouvrement θ [82,87]. D'autres équations existent pour caractériser cette conductivité corrigée et certaines d'entre elles sont listées par Hammoudi et al. [82].

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \cdot \theta \quad (64)$$

Le troisième impact traité est le caractère limitant des bulles par rapport à la diffusion de l'eau vers les sites actifs. Ce phénomène est décrit et traité par [70,83,90] et sera abordé plus en détails par ailleurs au sein du paragraphe sur la modélisation des phénomènes de transport. Les impacts des bulles sur la courbe de polarisation, la manière dont ils sont traités dans la littérature ainsi que leurs références associées sont résumés au sein du Tableau 1-6.

Intégration de l'impact des bulles	ID	Références
Recouvrement des sites actifs	BUBBLE I	[70,83,90]
Augmentation de la résistance électrique	BUBBLE II	[82,87]
Limitation de la diffusion de l'eau	BUBBLE III	[33,73]

Tableau 1-6 : Traitement des bulles et de leur impact sur la courbe de polarisation

Le Tableau 1-7, quant à lui, offre une vue d'ensemble des modèles électrochimiques analytiques mentionnés au sein de cette partie.

Auteurs	Technologie d'électrolyse	Potentiel réversible standard	Surtensions d'activation	Surtensions ohmiques	Surtensions de diffusion	Traitement des bulles
Abdin et al. [42]	PEM	REV IV	ACT V	OHM II	DIFF IV	-
Agbli et al. [6,76]	PEM	REV I	ACT IV	OHM III	DIFF IV	-
Awashti et al. [90]	PEM	REV IV	ACT IV	OHM I	-	BUBBLE III
Biaku et al. [99]	PEM	REV IV	ACT IV	OHM III	-	-
Brown et al. [46]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM I	-	-
Chandesris et al. [71]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM II	-	-
Choi et al. [39]	PEM	REV IV	ACT III	OHM II	-	-
Da Costa Lopes et al. [88]	PEM	REV V	ACT IV	OHM III	-	-
Dale et al. [86]	PEM	REV II	ACT IV	OHM III	-	-
García-Valverde et al. [75]	PEM	REV I	ACT VI	OHM II	DIFF II	BUBBLE III
Görgün [41]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM I	-	-
Grigoriev et al. [67]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM I	DIFF II	BUBBLE I
Grigoriev et al. [70]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM I	-	BUBBLE III
Hammoudi et al. [82]	Alcalin	REV III	ACT VI	OHM II	-	BUBBLE I & II
Han et al. [94]	PEM	REV IV	ACT V	OHM II	DIFF IV	-
Henao et al. [87]	Alcalin	REV III	ACT VI	OHM II	-	BUBBLE I & II
Kim et al. [91]	PEM	Non Détaillé	ACT V	OHM II	DIFF IV	-
Lebbal et al. [92]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM I	DIFF III	BUBBLE III
Lee et al. [74]	PEM	Non Détaillé	ACT VI	OHM III	-	-
Marangio et al. [83]	PEM	Non Détaillé	ACT V	OHM II	DIFF IV	BUBBLE III
Ni et al. [44]	PEM	Non Détaillé	ACT III	OHM I	-	-
Sawada et al. [89]	PEM	Non Détaillé	ACT III	OHM III	-	-
Zhang et al. [40]	PEM	REV IV	ACT VI	OHM I	DIFF III	-
Zhou [98]	PEM	REV IV	ACT VI	OHM III	DIFF II	-

Tableau 1-7 : Modèles électrochimiques analytiques

1.4.2.1.1.2 Modèles empiriques

Les approches empiriques, quant à elles, consistent à caler une forme d'équation $U = f(J)$ particulière sur les résultats expérimentaux du système à représenter. Ces équations, dans leur forme, peuvent parfois se rapprocher des équations tirées des approches électrochimiques (composantes de la courbe de polarisation). Néanmoins, la différence réside au niveau des paramètres utilisés, qui n'ont pas nécessairement un sens physique et sont exclusivement calés expérimentalement dans le cadre d'une approche empirique. Parmi ces modèles, le plus connu est celui développé par Ulleberg [77,100]. Il implique le calage de quelques paramètres en intégrant l'impact de la température sur les caractéristiques courant-tension de la cellule d'électrolyse qu'il représente (équation (65)).

$$E_{cell} = E + (r_1 + r_2.T).J + s.\log\left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}\right).J + 1\right] \quad (65)$$

Avec J la densité de courant et E , r_1 , t_1 , s des paramètres calés sur les résultats expérimentaux de l'électrolyseur à représenter.

Dans un premier temps ce modèle a été développé pour décrire un électrolyseur alcalin. Il fut ensuite repris de nombreuses fois afin de décrire de manière indifférenciée des électrolyseurs PEM et alcalins [49,78,79,98,101–103]. D'autres modèles empiriques ont également été développés [13,14,38,45,68,80,104–108]. Ils sont résumés au sein du Tableau 1-8.

Auteurs	Technologie d'électrolyse	Expressions	Références
Busquet et al. Labbé	Alcalin	$E_{cell} = E + \frac{b}{\ln\left(\frac{J}{J_d.e^2}\right)} + \left(\frac{b}{4.J_d} - \Delta\right).J$	[14,104,105]
Darras	PEM	$E_{cell} = e_{EL} + b_{EL}.\ln(J_{EL} + j_{n-EL}) + r_{EL}.J_{EL}$	[13]
Hug et al.	Alcalin	$E_{cell} = E + A_1.I + A_2.\log(I)$	[45]
Kauranen et al.	Alcalin	$E_{cell} = A_0 + A_1.T + b.\ln(I) + \frac{R}{T}.I$	[80,108]
Kélouwani et al.	Alcalin	$E_{cell} = U_0 + C_1.T + C_2.\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) + \frac{R}{T}.I$	[109]
Ulleberg	Alcalin	$E_{cell} = E + (r_1 + r_2.T).J + s.\log\left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}\right).J + 1\right]$	[77,100]

Tableau 1-8 : Résumé des équations des modèles empiriques de courbes de polarisation⁸

1.4.2.1.2 Approche dynamique

Même si la réponse électrique d'une cellule d'électrolyse est très rapide, cette dernière n'est pas instantanée. Cette dynamique électrique est liée aux phénomènes physiques internes à la cellule : capacité de double couche, diffusion et accumulation des espèces, etc [33,73,84].

⁸ On note également l'existence de modèles à réseau de neurones, modèles empiriques de représentation de la réponse électrique du composant électrochimique. Ces modèles doivent subir une phase d'apprentissage par l'expérimentation afin de pouvoir être fidèles au composant électrochimique représenté [110–112].

En conséquence, le comportement électrique d'une cellule d'électrolyse peut être caractérisé à travers des circuits électriques équivalents. Les paramètres d'impédances des éléments électriques intégrés à ce type de modélisation (résistance, condensateur, inductance) sont calés sur le comportement de la cellule. Ce type de modélisation est ainsi utile pour caractériser l'impédance globale d'une cellule d'électrolyse et permet de lier les phénomènes internes et les sources d'irréversibilités à leurs impacts dynamiques sur la réponse électrique. Par ailleurs, cette approche de modélisation permet d'étudier le couplage de stack d'électrolyse avec des convertisseurs. Du fait de leur facilité de développement et leur faculté à obtenir des résultats très rapidement, un certain nombre de modèles équivalents électriques de stack d'électrolyse ont été développés mais ne sont pas tous cités au sein de ce mémoire [33,73,84,93,113–115].

1.4.2.2 Modèles électriques

La description de la réponse électrique d'un stack d'électrolyse permet d'en déduire son efficacité et son rendement de conversion électrochimique. Les modèles évoqués ci-dessus sont donc des modèles de performances de cellule/stack d'électrolyse. Néanmoins, un système d'électrolyse comporte d'autres composants électriques : de nombreux actionneurs (pompes, électrovannes, groupes froid), des convertisseurs, etc. Ces composants électriques auxiliaires impactent la consommation énergétique globale du système d'électrolyse et son efficacité. En conséquence, certains modèles intègrent ces composants à travers leur consommation électrique et/ou leur comportement dynamique. Même si de nombreux modèles spécifiques de chacun de ces composants peuvent être trouvés dans la littérature (en particulier les modèles de convertisseurs [116,117]), les paragraphes qui suivent traitent uniquement des modèles de ces composants dans le cadre de la modélisation de système d'électrolyse.

1.4.2.2.1 Convertisseurs

Chaque système d'électrolyse est équipé de convertisseurs, notamment d'un convertisseur propre au stack d'électrolyse afin d'adapter le signal électrique entrant à ses caractéristiques courant-tension. Des approches statiques et dynamiques ont été relevées pour modéliser ces convertisseurs.

1.4.2.2.1.1 *Approche statique*

L'approche statique consiste à décrire l'efficacité du convertisseur sur toute sa plage de fonctionnement. En effet, l'efficacité d'un convertisseur doit être prise en compte afin de caractériser avec précision la consommation d'un système d'électrolyse. Cette efficacité peut être considérée comme constante, ou variable en fonction de la puissance de sortie du convertisseur. Le modèle utilisé dans les articles [13,14] permet de décrire cette efficacité sur toute la plage de fonctionnement de tous types de convertisseurs (équations (66)&(67)&(68)).

$$\eta = \frac{\frac{P_s}{P_{nom}}}{\frac{P_s}{P_{nom}} + n_0 + m \left(\frac{P_s}{P_{nom}} \right)^2} \quad (66)$$

$$n_0 = \frac{\frac{10}{\eta_{10}} + \frac{1}{\eta_{100}} - 9}{99} \quad (67)$$

$$m = \frac{1}{\eta_{10}} - n_0 - 1 \quad (68)$$

Avec P_s la puissance électrique en sortie du convertisseur, P_{nom} sa puissance nominale, η_{100} son efficacité à puissance nominale and η_{10} son efficacité à 10% de sa puissance nominale.

1.4.2.2.1.2 Approche dynamique

Cette approche permet de décrire le comportement électrique dynamique des convertisseurs dans le but d'étudier leur couplage avec un stack d'électrolyse en intégrant leur boucle de régulation qui joue un rôle crucial dans le pilotage des systèmes d'électrolyse. Deux modèles utilisant des formalismes de modélisation graphique basés sur les Bond Graph (Figure 1-16 [46]) et la Représentation Energétique Macroscopique (REM) (Figure 1-17 [51]) ont été relevés.

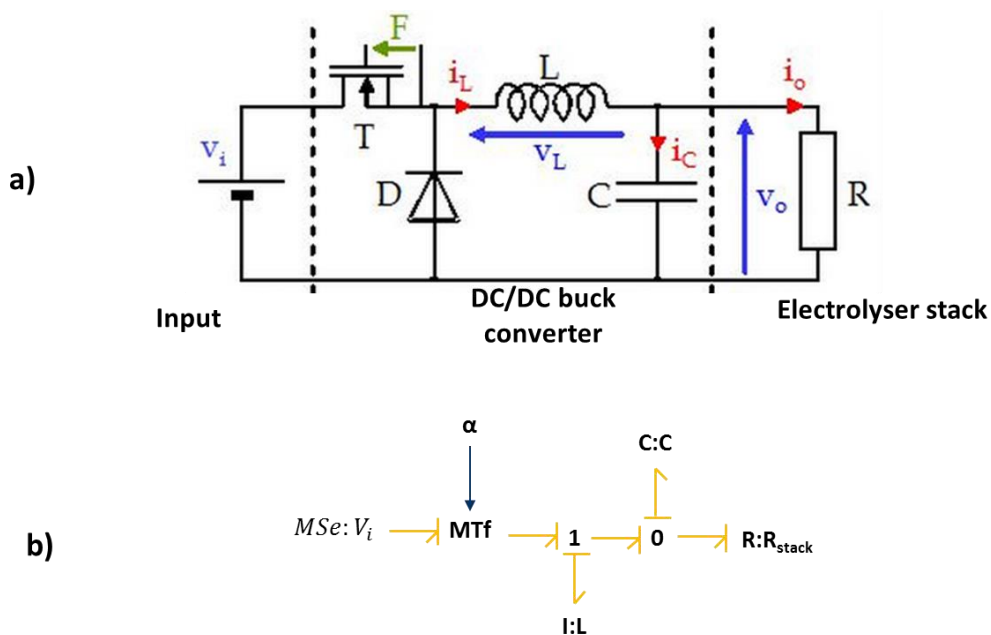


Figure 1-16 : Modèle électrique (a) et modèle Bond Graph associé (b) d'un convertisseur tel que celui présenté dans [33]

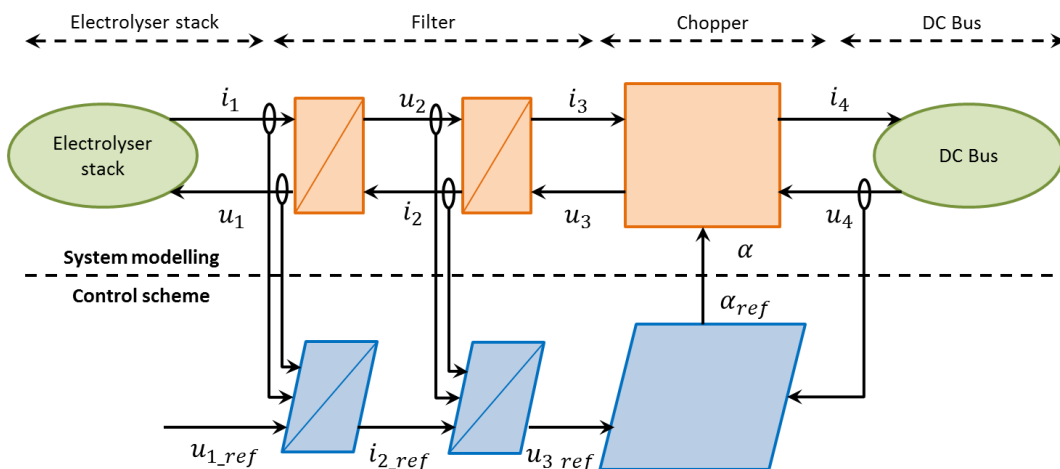


Figure 1-17 : Représentation Energétique Macroscopique d'un convertisseur DC-DC avec son schéma de contrôle tel que celui présenté dans [51]

1.4.2.2.2 Autres composants

Quand les autres composants, tels que les pompes, les groupes froids, etc. sont intégrés, ils sont agrégés au sein d'une unique puissance électrique. Cette puissance électrique (P_{BOP}) peut être considérée, d'une part, comme constante dès que le système fonctionne [105,118], ou d'autre part, proportionnelle à la puissance du stack [13,14] (équation (69)).

$$P_{BOP} = P_0 + k.P_{stack} \quad (69)$$

Avec P_0 la part constant de la puissance électrique consommé par les auxiliaires dès lors que le système est en fonctionnement, et k le coefficient de proportionnalité en fonction de la puissance du stack.

Sur la base de la littérature consultée jusqu'en août 2016, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèles détaillés de chacun des composants auxiliaires d'un système d'électrolyse permettant de caractériser séparément leur comportement et leur consommation électrique.

1.4.2.3 Modèles thermiques

On a vu précédemment que la valeur du potentiel réversible diminue avec la température. De plus, les phénomènes d'activation, de diffusion et de conduction électronique sont des phénomènes thermiquement activés. En conséquence, l'augmentation de la température du stack amène à diminuer la tension de cellule pour une même densité de courant i.e. l'augmentation de la température permet d'obtenir de meilleurs rendements de conversion électrochimique. Cet impact de la température sur la courbe de polarisation d'une cellule d'électrolyse [55,47] (Figure 1-18) se traduit par l'apparition du paramètre température dans l'intégralité des modèles électriques présentées ci-dessus. Dans certains de ces modèles, la température, supposée parfaitement régulée, est considérée comme un paramètre de fonctionnement. Cependant, maintenir la température égale à sa valeur nominale est très difficile d'autant plus lorsque le stack d'électrolyse est soumis à un fonctionnement intermittent [119].

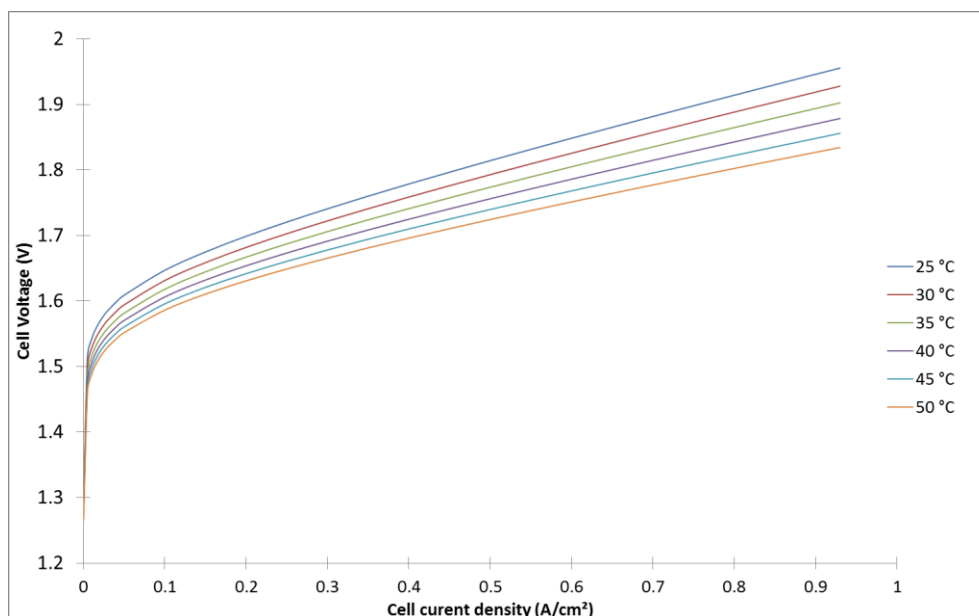


Figure 1-18 : Courbe de polarisation d'une cellule d'électrolyse PEM à différentes températures (courbes obtenues à partir du dispositif expérimental disponible au CEA et présenté au sein du chapitre 2).

En ce sens, quelques modèles incluent un modèle thermique afin de rendre compte de l'impact de différents profils d'entrée sur la température, et par extension sur la réponse électrique et l'efficacité de production d'hydrogène [14,33,40,49,68,75,77,79,80,82,91,92,105,108].

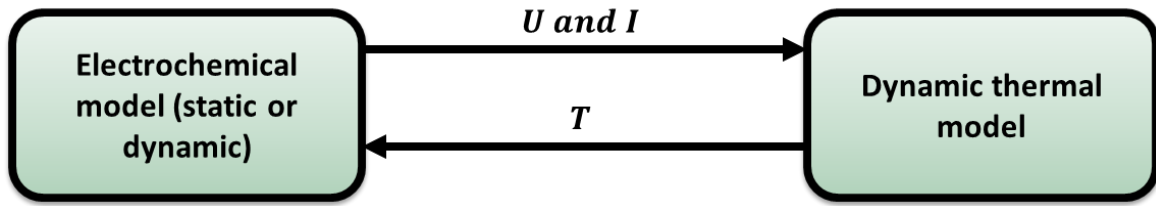


Figure 1-19 : Couplage des modèles thermiques et électrochimiques d'un stack d'électrolyse

Ces modèles s'appuient sur la description analytique des termes d'accumulation, de production, d'échange et de transport de chaleur, et la résolution des bilans thermiques ainsi constitué. On distingue dès lors les modèles faisant appel d'une part à des équations différentielles ordinaires (EDO) et d'autre part à des équations à dérivées partielles (EDP). Certains des modèles EDO intègrent des considérations système alors que les modèles EDP se concentrent sur les échelles cellule et stack (Figure 1-20).

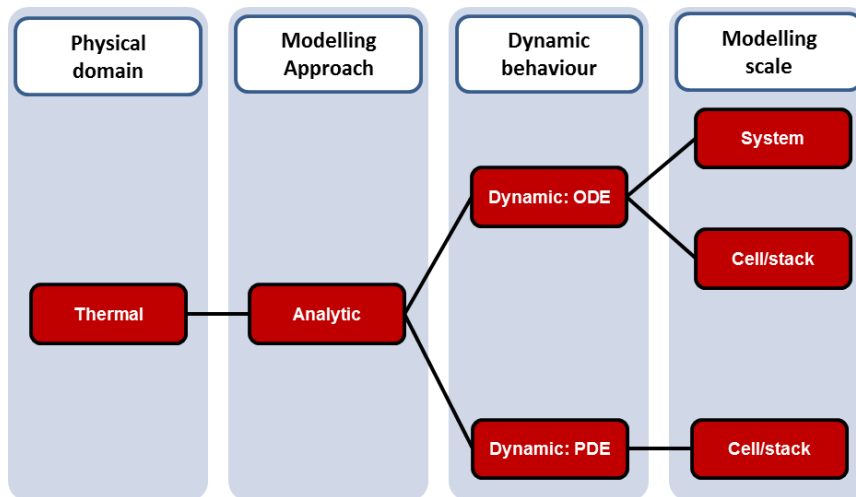


Figure 1-20 : Classification des modèles thermiques

1.4.2.3.1 Modèles à équations différentielles ordinaires

1.4.2.3.1.1 *Echelle cellule/stack*

Cette approche consiste à considérer le stack d'électrolyse de manière macro-homogène [14,40,49,75,77,79,82,92,105]. En d'autres mots, le stack est assimilé à une seule capacité thermique, et sa température est supposée homogène. Ces modèles reposent sur la mise en œuvre d'un bilan d'énergie sur le système thermodynamique stack, tel qu'il a été réalisé précédemment.

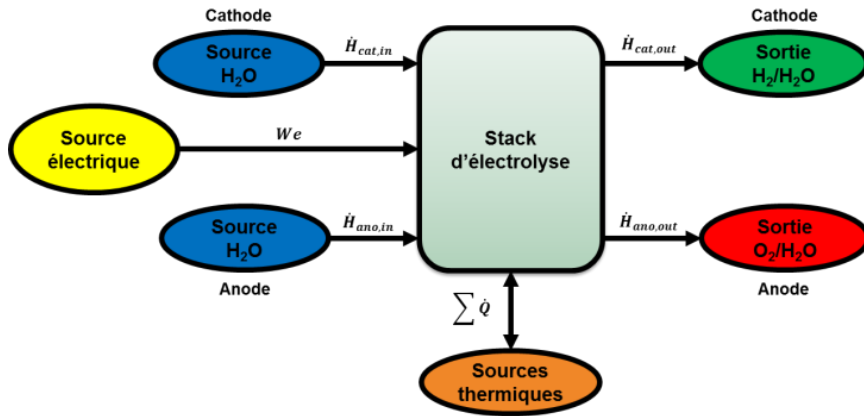


Figure 1-21 : Entrées et sorties d'un stack d'électrolyse en vue du bilan d'énergie

En considérant les flux d'enthalpie entrant et sortant d'un stack d'électrolyse, et en supposant qu'il n'y a pas d'évaporation de l'eau au sein d'u stack, le bilan d'enthalpie du stack s'écrit selon l'équation (70).

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = We + \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot H_{H_2O}^{in} - \dot{n}_{H_2O}^{out} \cdot H_{H_2O}^{out} - \dot{n}_{H_2}^{out} \cdot H_{H_2}^{out} - \dot{n}_{O_2}^{out} \cdot H_{O_2}^{out} - \sum \dot{Q} \quad (70)$$

Avec C_p la capacité thermique du stack d'électrolyse, We le travail électrique, \dot{n}_i^{in} et \dot{n}_i^{out} respectivement les débits molaires d'entrées et de sorties de l'espèce i , H_i^{in} et H_i^{out} respectivement les enthalpies molaires d'entrée et de sortie de l'espèce i , $\sum \dot{Q}$ la somme des échanges thermiques entre le stack et son environnement (atmosphère, circuit de refroidissement, etc.).

En considérant à présent que les températures d'entrée au niveau de l'anode et de la cathode sont égales et que les températures de sortie des réactifs et produits sont égales à la celle du stack, l'écriture des bilans d'espèces en stationnaire permet de faire apparaître l'enthalpie standard de réaction ΔrH dans l'équation (70). L'équation (71) est alors obtenue.

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot (H_{H_2O}^{in} - H_{H_2O}^{out}) - \frac{I}{2.F} \cdot \Delta rH + We - \sum \dot{Q} \quad (71)$$

La décomposition du travail électrique permet de faire apparaître la tension thermoneutre E_m (équation (72)).

$$We = U \cdot I = (E_{cell} - E_m) \cdot I + I \cdot \frac{\Delta rH}{2.F} \quad (72)$$

Une équation générique est alors obtenue pour le bilan thermique du stack (équation (73)).

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{in} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{H_2O}^{in} - T_{stack}) + (E_{cell} - E_m) \cdot I - \sum \dot{Q} \quad (73)$$

L'équation (73) est constituée de 4 termes différents : (i) le terme d'accumulation, (ii) le terme d'échange avec l'eau/l'électrolyte en circulation au sein du système, (iii) le terme de production de chaleur and (iv) le terme de pertes thermiques.

Le terme de production de chaleur dépend du point de fonctionnement du stack. En effet, pour les technologies basse-température, dès que l'intensité du courant au sein de la cellule est non nulle, la tension de cellule est supérieure à la tension thermoneutre. Ainsi, la part non compensable de l'énergie est fournie par les dissipations des phénomènes irréversibles, et le

stack fonctionne en mode exothermique [44] (alors que la réaction d'électrolyse en elle-même est endothermique).

Le terme de pertes thermiques intègre les pertes vers l'atmosphère externe au stack et vers le circuit de refroidissement. Les pertes vers l'atmosphère (\dot{Q}_{atm}) sont calculées à l'aide de l'équation.

$$\dot{Q}_{atm} = h.A.\Delta T \quad (74)$$

Avec h le coefficient d'échange thermique, A la surface d'échange, et ΔT l'écart de température entre le stack et l'atmosphère. Le coefficient d'échange thermique peut être considéré comme constant (ATM I) ou proportionnel à l'intensité du courant traversant le stack (en considérant que le débit de l'électrolyte dépend de l'intensité du courant, ATM II).

$$h = h_0 + K.I \quad (75)$$

Avec h_0 le coefficient d'échange thermique à courant nul et K le coefficient de proportionnalité.

Les pertes thermiques vers le circuit de refroidissement (\dot{Q}_{ech}) peuvent être calculées à l'aide de la méthode LMTD (Logarithmic Mean Temperature Difference) qui permet de déterminer le flux thermique échangé au sein d'un échangeur :

$$\dot{Q}_{ech} = h.A.LMTD = h. \frac{\Delta T_a - \Delta T_b}{\ln \Delta T_a - \ln \Delta T_b} \quad (76)$$

Avec ΔT_a and ΔT_b les différences de température entre les deux flux respectivement du côté A et B de l'échangeur de chaleur.

Tous les modèles thermiques sont basés sur la résolution d'un bilan thermique similaire à celui exposé ci-dessus. Les différences qu'ils présentent les uns par rapport aux autres reposent sur la considération des termes d'échange et de pertes thermiques. Le tableau permet de présenter une vue d'ensemble de ces différents modèles thermiques et de leurs points de différences (Tableau 1-9).

Auteurs	Technologie d'électrolyse	Terme d'échange	Termes de pertes		Références
			Atmosphériques	Circuit de froid	
Agbli et al.	PEM	Oui	ATM I	-	[6,76]
Busquet et al.	Alcalin	Oui	ATM II	-	[104,105]
Dieguez et al.	PEM	Oui	ATM I	LMTD	[49]
García-Valverde et al.	PEM	-	ATM I	-	[75]
Hammoudi et al.	Alcalin	Oui	ATM I	LMTD	[82]
Kauranen et al.	Alcalin	-	ATM I	-	[80,108]
Labbé et al.	Alcalin	Oui	ATM II	-	[14]
Lebbal et al.	PEM	-	ATM I	-	[92]
Ulleberg et al.	Alcalin	-	ATM I	LMTD	[77]

Tableau 1-9 : Modèles thermiques de stack

Approches énergétiques

Adossé à un modèle dynamique équivalent électrique, Rabih a développé dans sa thèse un modèle thermique en Bond Graph. Il reprend le concept d'une approche macro-homogène en ne considérant qu'une capacité thermique pour le stack mais définit ses différents termes sources à partir des éléments créateurs d'entropie issus de son modèle électrique. Il considère des déperditions thermiques par conduction et convection vers une source thermique constante (atmosphère extérieure). Il réalise donc un bilan thermique sur le stack et sur le stack uniquement.

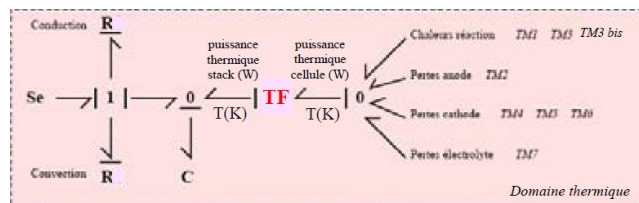


Figure 1-22 : Partie thermique du modèle BG de Rabih d'une pile à combustible PEM réversible [33]

Par ailleurs, le modèle thermique d'Agbli, évoqué plus longuement ci-dessous, s'appuie sur un modèle thermique de stack non refroidi par un circuit auxiliaire de froid mais qui intègre le terme d'échange par convection sans prendre en compte l'impact de l'évaporation de l'eau en cœur de cellule

1.4.2.3.1.2 Considérations système

Un système d'électrolyse implique nécessairement la mise en circulation de fluides afin d'alimenter le stack en réactif et d'évacuer les gaz produits. Les fluides réactifs peuvent alors servir de caloporteur afin de réguler la température du stack. Malgré cela, il existe très peu de travaux permettant de mettre en évidence cet impact de la circulation de fluide à travers le système sur la température du stack. On cite dès lors le modèle d'Agbli. Au sein de son modèle d'électrolyseur PEM développé selon le formalisme REM, il adopte une approche macro-homogène et ne considère qu'une seule capacité thermique pour le stack d'électrolyse. Les termes sources sont définis à partir de la valeur des différentes surtensions électriques. Les pertes thermiques considérées sont les pertes thermiques par convection naturelle vers l'ambiant et par convection forcée interne liée à la circulation d'eau dans un système d'électrolyse PEM [6]. Ainsi, il décrit les échanges thermiques, non seulement à l'échelle du stack d'électrolyse mais également au niveau du système. Ce dernier est de petite taille et possède les particularités suivantes : seul le côté anode est alimenté en eau ; et l'eau qui alimente le stack, est stockée au sein d'un réservoir d'eau, lui-même alimenté par l'eau en recirculation en sortie du stack. Ce réservoir sert donc également de séparateur de phase pour le côté oxygène (Figure 1-23). Il réalise un bilan thermique sur le stack et sur le réservoir d'eau, sur les mêmes bases qu'évoquées précédemment et caractérise les flux convectifs échangés entre ces deux éléments. Il montre ainsi qu'il existe un couplage fort entre la température du réservoir et la température du stack d'électrolyse, qui ne peut être négligé.

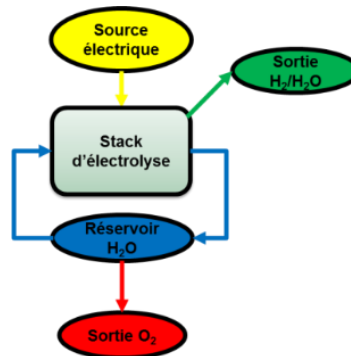


Figure 1-23 : Système considéré par Agbli [6].

Le modèle de Zhang (PEM) [40] intègre également ces flux thermiques convectifs afin de réaliser des optimisations de conception. Il montre, en particulier, l'intérêt de réchauffer l'eau entrant dans le système (pour compenser l'eau consommée par le procédé) avec la chaleur produite par le stack à travers un échangeur Figure 1-24.

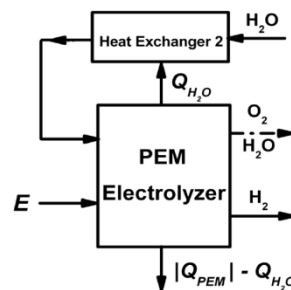


Figure 1-24 : Configuration système étudiée au sein de [40] pour l'optimisation de l'efficacité du stack

Par ailleurs, un système d'électrolyse industriel est nécessairement conditionné au sein d'une enceinte fermée. Le modèle de Dieguez (alcalin) [49] intègre cette problématique en réalisant des bilans thermiques supplémentaires en plus de celui réalisé sur le stack (voir précédemment), en particulier sur la paroi extérieure du stack et sur l'enceinte, contenant le système. Cela permet de mettre en évidence qu'une approche système est nécessaire si l'on veut décrire précisément le comportement thermique du stack d'électrolyse.

1.4.2.3.2 Modèles à paramètres distribués

Ces modèles permettent de rendre compte de la distribution spatiale de la température au sein d'une cellule d'électrolyse PEM en 1D [91] ou en 2D [68]. Ils reposent sur la séparation de la cellule en différents éléments de capacité thermique : canaux, couches actives, membrane. La discrétisation se fait également selon la direction de l'écoulement des fluides réactifs et des produits. La construction des bilans thermiques pour ces différents éléments capacitifs (systèmes thermodynamiques ouverts) se fait selon le même principe que précédemment : entrée + production = sortie + accumulation en caractérisant les différents transferts thermiques (conduction, convection) et les termes sources. Bien que permettant une description plus fine des phénomènes thermiques en cœur de cellule, ces modèles nécessitent de déterminer un grand nombre de paramètres difficilement accessibles (capacités thermiques des différents systèmes considérés, diffusivité thermiques des éléments de la cellule mais également des espèces en mélange, etc...). Ils sont dès lors adaptés pour des études de conception de cellule et de stack (optimisation de la distribution de chaleur au sein des cellules et entre les cellules du stack), mais ne semble pas nécessairement compatibles avec une

approche système. Ces modèles d'ordre infini (en termes de variable d'état) sont difficiles à manipuler pour une analyse entrée-sortie pour des propriétés telles que la commandabilité, l'observabilité ou pour le calcul de correcteurs et lois de commande.

Les modèles thermiques présentés et leurs références associées sont résumés au sein du Tableau 1-10.

Auteurs	Technologie d'électrolyse	Comportement dynamique	Considérations système	Références
Lebbal et al.	PEM	EDO	-	[92]
Ulleberg et al.	Alcalin	EDO	-	[77]
Hammoudi et al.	Alcalin	EDO	-	[82]
Dieguez et al.	PEM	EDO	Modèle thermique d'enceinte	[49]
Busquet et al.	Alcalin	EDO	-	[104,105]
Labbé et al.	Alcalin	EDO	-	[14]
Agbli et al.	PEM	EDO	Circulation de l'eau côté anode	[6,76]
García-Valverde et al.	PEM	EDO	-	[75]
Onda et al.	PEM	EDP	-	[68]
Kim et al.	PEM	EDP	-	[91]

Tableau 1-10 : Modèles thermiques

1.4.2.4 Phénomènes de transferts de matière⁹

Une cellule électrochimique est un réacteur chimique ouvert. Ce réacteur doit être alimenté en réactifs et ses produits doivent être évacués de manière continue. Les phénomènes de transfert de matière en cœur de cellule ont un impact sur le comportement dynamique du stack et son efficacité de conversion électrochimique. De plus, un phénomène indésirable se produit, le cross-over des gaz : les molécules d'hydrogène et d'oxygène migrent respectivement de la cathode à l'anode et vice versa en raison de leur solubilité et leur mobilité non nulles dans l'électrolyte et les matériaux de séparation des compartiments. Par conséquent, les modèles de transfert de matière ont été développés et couplés aux modèles électrochimiques (Figure 1-25) dans le but de :

- Intégrer l'impact des transferts de matière sur le comportement dynamique du stack ;
- Déterminer les différentes concentrations et pressions en cœur de cellule afin de calculer le potentiel réversible et les surtensions de diffusion;
- Evaluer les impacts de la perméation des gaz sur l'efficacité de cellule, son vieillissement, la pureté des gaz en sortie de stack et les conditions de sûreté.

Le premier modèle à avoir intégré la problématique de transfert des gaz est un modèle empirique d'électrolyseur alcalin [45] qui exprime la pureté des gaz ($C_{H_2inO_2}$) en fonction de la température et de l'intensité du stack.

⁹ Pour une review alternative et plus exhaustive de la modélisation des phénomènes de transport et d'accumulation en cœur de cellule, le lecteur pourra se référer à la publication suivante [72].

$$C_{H_2, in O_2} = C_1 + C_2.T + C_3.T^2 + (C_4 + C_5.T + C_6.T^2) \exp\left(\frac{C_7 + C_8.T + C_9.T^2}{J}\right) \quad (77)$$

Avec C_i des coefficients empiriques.

Même si le phénomène de cross-over est plus important dans le cas de l'électrolyse alcaline, il y a, à notre connaissance, uniquement des modèles de systèmes d'électrolyse PEM qui intègrent ces problématiques [6,41,70,73,74,83,90,91,94]. Ces travaux sont en grande partie tirés des travaux similaires sur les piles à combustible PEM. Ils sont issus pour la plupart de modèles d'électrolyseurs haute pression pour lesquels les flux de perméation sont très importants.

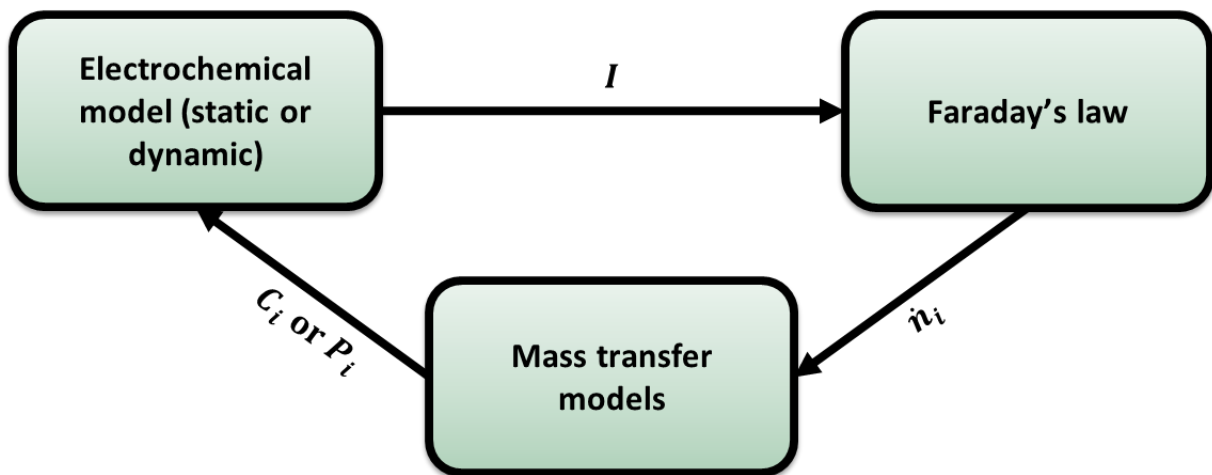


Figure 1-25: Couplage entre les modèles de transfert de matière et les modèles électrochimiques

Pour rappel, une cellule PEM est constituée d'une membrane dense entourée par deux électrodes, ces dernières pouvant être schématiquement représentées à travers l'assemblage d'une couche active et d'une couche de diffusion microporeuse. L'alimentation en eau se fait par l'intermédiaire ces canaux de distribution des plaques bipolaires. Au sein d'une cellule d'électrolyse PEM, on distingue ainsi les phénomènes de transfert de matière au sein de la membrane et au sein des couches de diffusion.

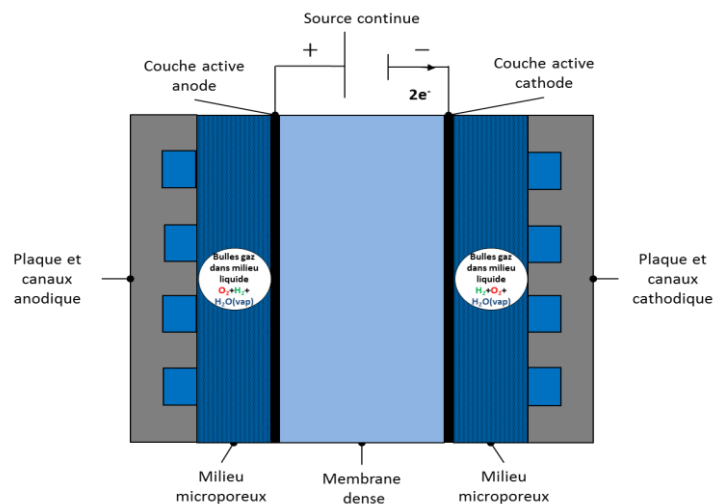


Figure 1-26 : Schéma des différents milieux au sein d'une cellule d'électrolyse PEM

1.4.2.4.1 Transfert de matière dans une membrane échangeuse de protons.

1.4.2.4.1.1 *L'eau*

Au sein de la membrane, l'eau migre par électroosmose de l'anode à la cathode et par diffusion de la cathode à l'anode. Le flux d'électroosmose provient de l'entraînement des molécules d'eau liées aux protons migrant à travers la membrane de l'anode à la cathode. Ce flux électroosmotique (\dot{n}_{eos}) est proportionnel à la densité de courant et un paramètre appelé coefficient d'électroosmose (n_{eos}). Ce dernier représente le nombre de molécules d'eau de solvation par proton. Ce flux ne dépend pas de l'épaisseur de la membrane et est unanimement reconnu comme le phénomène majoritaire concernant la migration de l'eau au sein de la membrane.

$$\dot{n}_{eos} = n_{eos} \frac{I}{2.F} \quad (78)$$

Le coefficient d'électroosmose peut être considéré soit constant en tant que paramètre de calage du modèle (de 0.27 [83] à 5 [90]), soit calculé à l'aide de corrélations empiriques impliquant le contenu en eau de la membrane (équation (79) [41]), ou la pression, la température et la densité de courant (équation (80) [91]).

$$n_{eos} = 0,029.\lambda^2 + 0,05.\lambda - 3,4.10^{-19} \quad (79)$$

$$n_{eos} = 0,0252.P - 1,9073.I + 0,0189.T - 2,7892 \quad (80)$$

Le flux de diffusion (\dot{n}_{diff}) provient du gradient de potentiel chimique à travers la membrane. En effet, le flux d'électroosmose de l'anode à la cathode étant relativement important, et l'eau étant consommée côté anode, la concentration en eau côté cathode est plus importante que celle côté anode. Par conséquent, le flux de diffusion est orienté de la cathode vers l'anode.

$$\dot{n}_{diff,cat \rightarrow ano} = D_i \cdot \frac{[H_2O]_{cat} - [H_2O]_{ano}}{L} \cdot A \quad (81)$$

Avec $[H_2O]_k$ la concentration en eau à l'électrode k , D_i le coefficient de diffusion et L l'épaisseur de la membrane.

Le flux de perméation ($\dot{n}_{H_2O,PER}$) est parfois considéré en raison du différentiel de pression (ΔP) pouvant exister entre les deux interfaces membrane-électrode. Ce flux, caractérisé grâce à la loi de Darcy, ne devrait pas être intégré du fait du caractère dense (non poreux) de la membrane échangeuse de protons.

$$\dot{n}_{H_2O,PER} = \frac{K_{H_2O} \cdot A \cdot \rho_{H_2O} \cdot \Delta P}{L \cdot \mu_{H_2O} \cdot M_{H_2O}} \quad (82)$$

Avec K_{H_2O} , le coefficient de perméation de l'eau à travers la membrane, ρ_{H_2O} , la masse volumique de l'eau, μ_{H_2O} , la viscosité de l'eau et M_{H_2O} la masse molaire de l'eau.

1.4.2.4.1.2 *Les gaz*

Bien que la solubilité et la diffusivité de l'oxygène et de l'hydrogène au sein d'une membrane échangeuse de protons soient faibles, ces dernières ne sont pas nulles. De ce fait, ces gaz migrent à travers la membrane du fait de l'existence de gradients de potentiel chimique durant

le fonctionnement de la cellule d'électrolyse. Grigoriev [120] propose une équation pour décrire ce flux de perméation des gaz à travers la membrane.

$$\dot{n}_i = \frac{D_i}{H_i} \frac{P_1 - P_2}{L} A \quad (83)$$

Avec P_1 et P_2 les pressions de part et d'autre de la membrane, A l'aire de la membrane, L son épaisseur, H_i la constante d'Henry du gaz i dépendant de la température et du type de membrane considéré et le coefficient de diffusion D_i du gaz i au sein de la membrane considérée.

De nombreuses valeurs (ou corrélations empiriques) de constantes de Henry et de diffusivité des gaz dans l'eau et le Nafion peuvent être trouvées dans la littérature. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux références suivantes [71,120–129].

1.4.2.4.2 Transfert de matière dans les couches de diffusion

Au sein des couches de diffusion, des mélanges diphasiques à 3 espèces sont impliqués. Côté anode, l'eau est diffusée des plaques bipolaires vers les sites actifs. Les gaz migrent par diffusion dans la direction opposée, des sites actifs vers les plaques bipolaires. Du côté de la cathode, l'eau comme les gaz migrent par diffusion des sites actifs vers les canaux des plaques bipolaires. Ces flux sont décrits à la fois par des lois de diffusion (Fick, Stefan Maxwell), ou par des lois de perméation (équation de conservation des moments pour les deux phases en lien avec la loi de Darcy).

Ainsi, les modèles de transfert de matière se distinguent les uns des autres de par les flux de matière considérés et le type de comportement dynamique : paramètres localisés ou paramètres distribués (Figure 1-27).

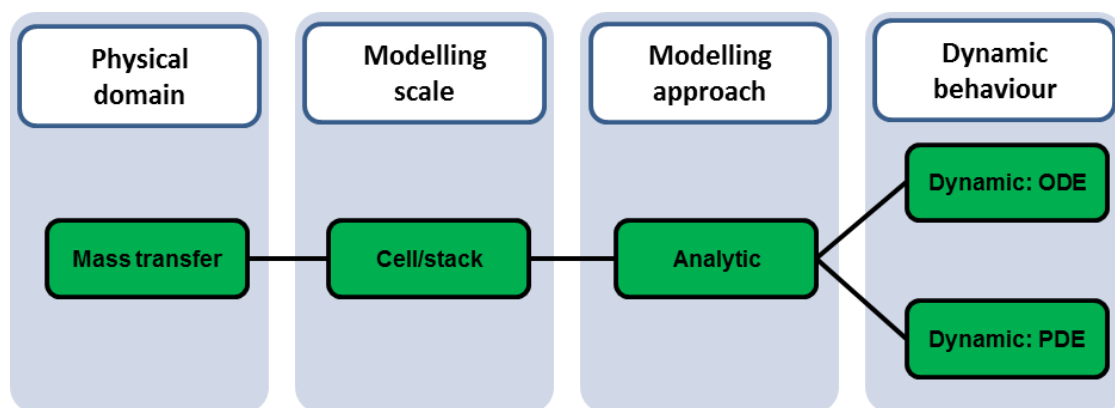


Figure 1-27 : Classification des modèles de transfert de matière

1.4.2.4.3 Modèles à paramètres localisés

Les modèles à paramètres localisés consistent à représenter les transferts de matière ayant lieu entre les différents compartiments d'une cellule d'électrolyse (anode, cathode et membrane). Un bilan massique est réalisé pour chaque compartiment considéré. Les variables d'état (concentrations et pressions) sont considérés comme homogènes au sein de ces compartiments.

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_i^{in} + \dot{n}_i^{prod} - \dot{n}_i^{out} + \sum_i \dot{n}_i^{exch} \quad (84)$$

Avec n_i la quantité de matière en espèce i , \dot{n}_i^{in} le flux de matière entrant, \dot{n}_i^{prod} le débit de production, \dot{n}_i^{out} le flux de matière sortant, et $\sum_i \dot{n}_i^{exch}$ la somme des flux d'échange de matière entre le système considéré et son environnement.

Les flux de matière entrant au sein d'une cellule d'électrolyse sont les débits d'eau entrant. Les termes de production-consommation sont calculés à partir de la loi de Faraday. Les flux de matière sortant sont calculés à partir de la différence de pression entre l'anode (respectivement la cathode) et la pression de sortie. Les différents modèles de transfert de matière à paramètres localisés se distinguent les uns des autres à travers les sous-systèmes considérés pour les bilans de matière et les termes d'échange de matière considérés :

- Le modèle développé par Görgün [41] fut le premier modèle d'électrolyseur PEM intégrant ces problématiques de transfert de matière en cœur de cellule. Son approche a été reprise dans [74]. Les bilans de matières sont établis pour chaque espèce à la fois côté anode et côté cathode. Les transferts de matières considérés entre ces deux sous-systèmes sont les flux de migration de l'eau à travers la membrane par électroosmose et diffusion. La résolution de ces bilans de matière à l'anode et à la cathode permet de calculer les pressions partielles des différentes espèces. Ces pressions partielles sont ensuite intégrées dans le calcul du potentiel réversible.
- Le modèle développé par Marangio et al. [83] a été construit afin de déterminer les différentes concentrations permettant de calculer le potentiel réversible et les surtensions de diffusion. Cette approche a été reprise dans [90,94]. Les côtés anode et cathode sont séparés en deux sous-systèmes : l'interface membrane-électrode et l'interface canaux-électrode. Les flux de transfert considérés sont : (i) les flux de migration de l'eau à travers la membrane par électroosmose, diffusion et perméation ; (ii) les flux de diffusion des gaz au sein des couches de diffusion décrits par la loi de Fick avec des coefficients de diffusion binaires corrigés par la porosité.
- Le modèle développé par Abdin et al. [42] reprend le modèle de Marangio [83] avec des coefficients de coefficients de diffusion différents.

1.4.2.4.4 Modèles à paramètres distribués

Au sein des modèles à paramètres distribués, les bilans de matière présentés précédemment sont discrétisés afin de prendre en compte la distribution non homogène des différentes pressions et concentrations. Cela permet d'obtenir une description plus précise des transferts de matière au sein d'une cellule d'électrolyse PEM. Seulement deux modèles de transfert de matière à paramètres distribués ont été relevés dans la littérature :

- Le modèle développé par Kim et al. [91] est un modèle 1D, discrétisé selon la direction des flux de matière entrant dans le stack. Les transferts de matière considérés sont : (i) le flux de migration de l'eau à travers la membrane par électroosmose, diffusion et perméation ; (ii) la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. Il est supposé qu'il n'y a pas de ré-oxydation de l'hydrogène ayant migré côté anode. Ainsi tout l'hydrogène ayant migré à travers la membrane se retrouve à la sortie du stack côté anode. De plus, un flux de vaporisation de l'eau est intégré à travers la considération

d'un équilibre liquide-vapeur pour chaque pas de simulation. Ainsi, ce modèle dynamique 1D permet de caractériser la pureté des gaz en sortie de stack et de définir des plages de fonctionnement du stack dans des conditions de sécurité acceptables (limite d'explosivité de l'hydrogène dans l'oxygène) [91].

- Le modèle développé par Grigoriev et al. [70] est un modèle 2D. Les transferts de matière considérés sont : (i) les flux de migration de l'eau à travers la membrane par électroosmose et diffusion; (ii) les flux de perméation des gaz à travers la membrane par diffusion et convection (gaz dissous dans l'eau); (iii) les flux de diffusion diphasiques à travers les couches de diffusion. Ces flux de diffusion sont calculés à partir de la loi de conservation du moment et l'application de la loi de Darcy pour chaque phase. En considérant que tous les gaz ayant migré à travers la membrane sont réoxydés ou reréduits, l'impact de la perméation de gaz sur l'efficacité de cellule est caractérisé. Ainsi, le modèle permet d'optimiser l'épaisseur de la membrane (optimisation entre la perméation des gaz et la résistance ohmique de la membrane).
- Le modèle développé par Chandesris et al. [71] est un modèle 1D. Les transferts de matière considérés sont : (i) les flux de migration de l'eau à travers la membrane par électroosmose et diffusion ; (ii) les flux de perméation des gaz à travers la membrane par diffusion et convection (gaz dissous dans l'eau). Aucun transport n'est considéré au sein des collecteurs de courant et les concentrations sont considérées constantes au sein de ces derniers. Les différentes concentrations sont ensuite utilisées pour mettre en œuvre un modèle de dégradation de la membrane côté cathode. Ce modèle de dégradation repose sur la formation d'eau oxygénée côté cathode selon un cycle catalytique de Femton. Il est démontré que la vitesse de dégradation est d'autant plus importante que la densité de courant est faible et que la température est importante.

Ces différents modèles et leurs références associés sont résumés au sein du Tableau 1-11.

Auteurs	Comportement dynamique	Transferts de matière considérés au sein de la membrane	Transferts de matière considérés au sein des collecteurs de courant	Objectifs
Abdin et al. [42]	EDO	Transfert de l'eau par électroosmose, diffusion et perméation	Diffusion de l'eau et des gaz avec coefficients de diffusion binaires	Calculer les concentrations et les pressions afin d'en déduire le potentiel réversible
Chandesris et al. [71]	EDP	Transfert de l'eau par électroosmose et diffusion. Perméation des gaz par diffusion et convection	-	Modèle de dégradation de la membrane
Görgün [41] repris par Lee et al. [74]	EDO	Transfert de l'eau par électroosmose et diffusion	-	Calculer les concentrations et les pressions afin d'en déduire le potentiel réversible
Grigoriev et al. [70]	EDP	Transfert de l'eau par électroosmose et diffusion Perméation des gaz à travers la membrane par diffusion et convection	Transferts diphasiques avec la loi de conservation du moment et l'application de la loi de Darcy pour les deux phases	Evaluer les pertes d'efficacité liées à la perméation des gaz
Kim et al. [91]	EDP	Transfert de l'eau par électroosmose, diffusion et perméation Perméation de l'hydrogène	-	Evaluer les conditions de sûreté lié à la présence d'hydrogène dans l'oxygène
Marangio et al. [83] repris par Han et al. [94] et Awasthi et al. [90]	EDO	Transfert de l'eau par électroosmose, diffusion et perméation	Diffusion de l'eau et des gaz avec coefficients de diffusion binaires	Calculer les concentrations et les pressions afin d'en déduire le potentiel réversible

Tableau 1-11 : Modèles de transfert de matière

1.4.2.5 Modèles fluidiques

Il est important d'intégrer les problématiques fluidiques dans les modèles de systèmes d'électrolyse et ce pour plusieurs raisons. Outre l'impact sur le comportement thermique du système du fait de la double fonction occupée par l'eau/l'électrolyte (réactif et caloporteur), la circulation de ces fluides impacte le comportement des bulles et les conditions d'écoulement diphasique. De plus, l'étude de la régulation des différentes pressions du système et des niveaux d'eau dans les séparateurs passent par le développement de modèles fluidiques du système d'électrolyse. Enfin, la connaissance précise de ces variables est nécessaire en vue d'un couplage du système d'électrolyse avec un système de stockage en aval. Malheureusement, seulement quelques modèles intègrent certaines de ces problématiques.

Ils se distinguent les uns des autres de par les phénomènes considérés, l'échelle de modélisation et leur comportement dynamique (Figure 1-28).

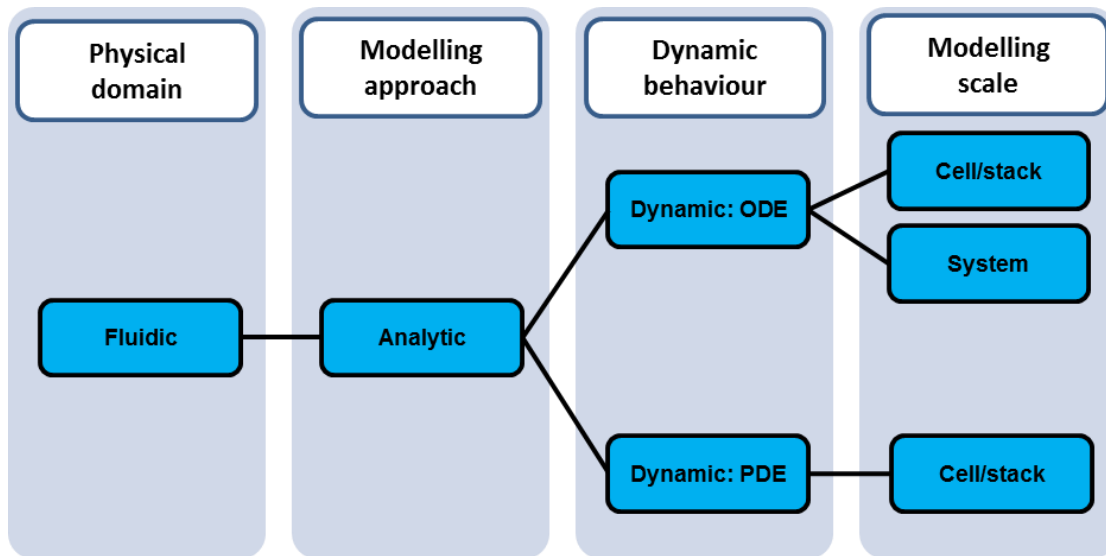


Figure 1-28 : Décomposition des modèles fluidiques

1.4.2.5.1 Modèles à paramètres localisés

1.4.2.5.1.1 *Echelle cellule/stack*

Les modèles développés par Marangio et al. [83] et Görgün [41] permettent de déterminer les pressions au niveau de chaque électrode afin de calculer les débits de sortie du stack d'électrolyse.

1.4.2.5.1.2 *Considérations système : circulation de l'eau et des gaz au sein du système*

Au sein du modèle développé par Agbli et al. [6,76], le niveau d'eau au sein du séparateur oxygène est calculé afin de mettre en évidence le couplage thermique existant entre le stack et les séparateurs. Au sein du modèle développé par Zhou [51], la pression d'hydrogène au sein du système est calculée grâce à un bilan de masse. Le contrôle de la vanne au niveau de la sortie du stack est intégré afin d'étudier la régulation de la pression du système.

1.4.2.5.2 Modèles à paramètres distribués

Le modèle développé par Grigoriev [70] intègre la problématique des bulles sous l'angle hydrodynamique : un bilan des forces est réalisé sur une bulle afin d'en déduire son rayon et sa capacité à se « décrocher » de l'interface collecteur de courant-canaux de distribution. Il montre alors que l'augmentation du débit d'eau, favorable pour une meilleure évacuation de la chaleur dissipée par les processus irréversible, entraîne une augmentation du volume gaz à l'interface et donc un frein à la diffusion de l'eau vers la couche active côté anode. Il y a donc un optimum à trouver au niveau du débit de circulation d'eau afin d'avoir une évacuation à la fois de la chaleur et des bulles efficace. Par ailleurs, des calculs CFD (Computational Fluid Dynamics) au niveau de plaques bipolaires de stack d'électrolyse PEM sont réalisés au sein de [52,130] afin d'optimiser la conception de ces dernières.

Les modèles fluidiques et leurs références associées sont résumés au sein du Tableau 1-12.

Auteurs	Comportement dynamique	Phénomènes considérés	Objectifs	Références
Görgün	EDO	Accumulation de la pression au niveau de chaque électrode	Calculer les débits de sortie du stack	[41,74]
Grigoriev et al.	EDP	Flux diphasiques dans les collecteurs de courant et les conditions de détachement au niveau de l'interface collecteur de courant-canaux des plaques bipolaires	Impact de débit d'entrée de l'eau sur l'évacuation des gaz produits	[70]
Marangio et al.	EDO	Accumulation de la pression au niveau de chaque électrode	Calculer les débits de sortie du stack	[83,90,94]
Nie et al.	EDP	Flux diphasiques dans les canaux des plaques bipolaires	Améliorer la conception des plaques bipolaires	[52,130]

Tableau 1-12 : Modèles fluidiques

1.4.2.6 Synthèse et analyse

Les différents modèles mentionnés à travers les parties précédentes sont résumés au sein du Tableau 1-13 et du Tableau 1-14. Les trois premières colonnes contiennent des informations sur les auteurs, l'année de publication et la technologie d'électrolyse considérée au sein des modèles. Ensuite, des détails sont donnés pour chaque domaine physique relatif à la modélisation de la cellule/du stack. Quatre types de modèles électrochimiques sont considérés au sein de ce tableau : analytique, empirique, circuit électrique équivalent et ANN (Artificial Neural Network, Réseaux Neuronaux). Pour les modèles thermiques, les modèles de transfert de matière et les modèles fluidiques, seul le comportement dynamique est indiqué. Les considérations système qu'elles soient électriques, thermiques ou fluidiques sont mentionnées au sein d'une colonne additionnelle. Enfin, l'objectif des différents modèles est indiqué au sein de la dernière colonne.

Auteurs	Année	Technologie d'électrolyse	Niveau stack/cellule				Considérations système et Balance of Plant	Objectifs
			Modèle électrochimique du stack	Modèle thermique du stack	Modèles de transferts de matière	Modèles fluidiques du stack		
Abdin et al. [42]	2015	PEM	Analytique	-	EDO	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Agbli et al. [6,76]	2011	PEM	Analytique	EDO	-	-	Thermofluidique	Caractérisation de l'efficacité
Atlam et al. [106]	2011	PEM	Circuit électrique équivalent	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Awashti et al. [90]	2011	PEM	Analytique	-	EDO	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Becker et al. [112]	2009	PEM	ANN	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Belmokhtar et al. [111]	2013	Alcalin	ANN	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Biaku et al. [99]	2008	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Brown et al. [46]	2008	PEM	Analytique	-	EDO	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Busquet et al. [104,105]	2004	Alcalin	Empirique	-	-	-	Electrique	Caractérisation de l'efficacité
Chandesris et al. [71]	2015	PEM	Analytique	-	EDP	-	-	Dégradation
Chavez-Ramirez et al. [110]	2011	PEM	ANN	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Choi et al. [39]	2004	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Da Costa Lopes et al. [88]	2009	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Dale et al. [86]	2008	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Darras [13]	2010	PEM	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Diéguez et al. [49]	2008	Alcalin	Empirique	EDO	-	-	Thermique	Caractérisation de l'efficacité
García-Valverde et al. [75]	2012	PEM	Analytique	EDO	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Görgün [41]	2006	PEM	Analytique	-	EDO	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Grigoriev et al. [67]	2001	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Grigoriev et al. [70]	2009	PEM	Analytique	-	EDP	-	-	Compréhension des phénomènes
Hammoudi et al. [82]	2012	Alcalin	Analytique	EDO	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Han et al. [94]	2015	PEM	Analytique	-	EDO	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Henao et al. [87]	2014	Alcalin	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Hug et al. [45]	1993	Alcalin	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Kauranen et al. [80,108]	1994	Alcalin	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Kélouwani et al. [109]	2005	Alcalin	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité

Tableau 1-13 : Résumé de l'état de l'art des modèles de systèmes d'électrolyse, partie 1

Auteurs	Année	Technologie d'électrolyse	Niveau stack/cellule				Considérations système	Objectifs
			Modèle électrochimique du stack	Modèle thermique du stack	Modèles de transferts de matière	Modèles fluidiques du stack		
Kim et al. [91]	2013	PEM	Analytique	EDP	EDP	-	-	Compréhension des phénomènes
Kolhe et al. [106]	2011	PEM	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Labbé [14]	2006	Alcalin	Empirique	EDO	-	-	Electrique	Caractérisation de l'efficacité
Lebbal et al. [92]	2009	PEM	Analytique	EDO	-	-	-	Diagnostic
Lee et al. [74]	2012	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Marangio et al. [83]	2009	PEM	Analytique	-	EDO	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Martinson et al. [114]	2014	PEM	Circuit électrique équivalent	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Martinson et al. [93]	2013	PEM	Circuit électrique équivalent	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Milewski et al. [131]	2014	Alcalin	Circuit électrique équivalent	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Ni et al. [44]	2008	PEM	Analytique	-	-	-	Thermique	Caractérisation de l'efficacité
Onda et al. [68]	2002	PEM	Empirique	EDP	EDP	-	-	Compréhension des phénomènes
Rabih [33]	2008	PEM	Circuit électrique équivalent	EDO	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Rallières [73]	2011	PEM	Circuit électrique équivalent	-	EDP	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Rozain et al. [115]	2014	PEM	Circuit électrique équivalent	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Santarelli et al. [107]	2009	PEM	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Sawada et al. [89]	2008	PEM	Analytique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Shen et al. [38]	2011	PEM & Alcalin	Empirique	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Ulleberg [77,100]	2003	Alcalin	Empirique	EDO	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Ursúa et al. [84]	2012	Alcalin	Circuit électrique équivalent	-	-	-	-	Caractérisation de l'efficacité
Zhang et al. [40]	2012	PEM	Analytique	-	-	-	Thermique	Caractérisation de l'efficacité
Zhou et al. [51,98]	2009	PEM	Empirique	-	-	-	Electrique et pneumatique	Contrôle

Tableau 1-14 : Résumé de l'état de l'art des modèles de systèmes d'électrolyse, partie 2

1.4.2.6.1 Modèles électrochimiques

Le modèle électrochimique est la brique de base de n'importe quel travail de modélisation de systèmes d'électrolyse : ces modèles permettent de relier la puissance électrique en entrée du stack au débit d'hydrogène de sortie. Deux approches distinctes ont été mises en évidence. La plus répandue est une approche statique qui consiste en une description mathématique de la courbe de polarisation des cellules d'électrolyse. Pour cette approche particulière, des modèles analytiques et empiriques ont été présentés. Bien que le comportement statique des cellules d'électrolyse soit très bien représenté, quelques limites existent quant à l'utilisation de certaines équations en dehors de leur domaine de validité. La seconde approche est une approche dynamique qui permet de relier les phénomènes physiques internes (capacité de

double couche, diffusion des espèces, etc.) à leurs impacts dynamiques sur le comportement électrique des cellules d'électrolyse.

1.4.2.6.2 Modèles électriques

Les modèles électriques sont développés afin de prendre en compte les phénomènes électriques ayant lieu dans les différents équipements auxiliaires au stack d'électrolyse : les convertisseurs, les pompes, les refroidisseurs, etc. En ce qui concerne la modélisation des convertisseurs dans le cadre des travaux sur la modélisation de systèmes d'électrolyse, deux approches distinctes ont été mises en évidence : (i) l'approche statique dont le but est de caractériser l'efficacité de ces convertisseurs ; (ii) l'approche dynamique qui permet d'intégrer les boucles de régulation et d'étudier le couplage électrique avec le stack d'électrolyse. Pour les autres équipements électriques, il n'y a à notre connaissance pas de modèles spécifiques intégrés aux travaux de modélisation de système d'électrolyse. En conséquence, les modèles existants ne permettent pas de prendre en compte le comportement dynamique de ces composants spécifiques et de leur consommation électrique associée.

1.4.2.6.3 Modèles thermiques

La plupart des modèles thermiques reposent sur des approches macro-homogènes : une seule capacité thermique est considérée pour le stack d'électrolyse. Cette approche permet de prendre en compte l'influence du point de fonctionnement du stack sur l'évolution de sa température et donc de son efficacité. Cependant, seulement quelques modèles intègrent une partie de l'architecture globale d'un système d'électrolyse ; ce qui est nécessaire pour obtenir une description plus précise du comportement thermique du stack d'électrolyse. En effet, aucun des modèles identifiés ne permet de représentant l'intégralité d'un système d'électrolyse, en particulier en intégrant le groupe de régulation thermique, ses composants (refroidisseurs, pompes de circulation de caloporteur froid, ventilateurs, etc.) et ses lois de contrôles associées. De plus, seulement deux modèles de systèmes d'électrolyse PEM ont été identifiés comme des modèles à paramètres distribués et permettent de décrire la distribution de la température au sein d'une cellule d'électrolyse et son impact sur son efficacité et sa durabilité.

1.4.2.6.4 Modèles chimiques

Bien que les transferts de matière à travers une membrane échangeuse de protons soient des phénomènes particulièrement bien connus, peu de travaux de modélisation des systèmes d'électrolyse PEM intègrent les problématiques de transfert de matière en cœur de cellule et leurs impacts sur les performances. En particulier, les phénomènes de migration de l'eau sont facilement intégrables et bien intégrés au sein des modèles identifiés. Cependant, seulement deux modèles intègrent la perméation des gaz [70,91]. De plus, peu de modèles considèrent les transferts de matière diphasiques au sein des couches de diffusion [70,83,90,94], et seulement un d'entre eux est à paramètres distribués [70]. Enfin, aucune considération système n'a été identifiée dans la littérature, notamment concernant le contrôle et la régulation de la pureté des gaz (modélisation des unités de purification des gaz telles que les condenseurs, les sécheurs, etc.). Ces quelques travaux permettent de mettre en évidence les limites de la littérature par rapport à la description fine de ces phénomènes de transfert de matière en cœur de cellule PEM. Des approches plus approfondies existent pour la pile à combustible [69] (notamment le modèle développé depuis une quinzaine d'années au CEA

[132–134]), et n'ont pas encore été transposées pour l'électrolyse. Ce constat est partagé par un article review sur les modèles de transfert de matière au sein d'une cellule d'électrolyse PEM publiée en 2016 [72].

Par ailleurs, il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux de modélisation intégrant une représentation des transferts de matière en cœur de cellule d'électrolyse alcaline. Un seul modèle intègre une expression empirique de la pureté des gaz en fonction de conditions opératoires dans [45]. Cela représente un manque critique concernant la modélisation de système d'électrolyse alcalin étant donné que : (i) la perméation des gaz est plus importante au sein d'une cellule alcaline que dans une cellule PEM ; (ii) il existe des problématiques diphasiques tout comme dans une cellule PEM ; (iii) la concentration de l'électrolyte peut ne pas être homogène et avoir un impact sur l'efficacité de la cellule.

1.4.2.6.5 Modèles fluidiques

Que ce soit en cœur de cellule ou à l'échelle système, il n'existe, selon l'état de l'art réalisé, que très peu de travaux [41,52,70,76,83,98,130] traitant des phénomènes fluidiques au sein de modèles d'électrolyseur. Ces travaux concernent uniquement la technologie d'électrolyse PEM : (i) calcul du débit de sortie du stack afin de résoudre les bilans de masse au niveau de chaque électrode; (ii) calcul du niveau dans les séparateurs; (iii) impact du débit de circulation de l'eau sur le comportement des bulles et leur évacuation; (iv) calculs CFD en 3 dimensions au niveau des plaques bipolaires. Concernant la technologie alcaline, il n'y a pas à notre connaissance de modèle traitant de ces problématiques fluidiques.

1.4.2.7 Discussion

D'une part, la grande majorité des modèles sont centrés sur la représentation du stack d'électrolyse par la mise en œuvre de modèles à paramètres localisés. L'objectif de telles approches de modélisation est de caractériser l'efficacité afin d'intégrer l'électrolyse au sein d'une chaîne complète de stockage électrique réversible (intégrant des piles à combustible, des batteries, etc.). En conséquence, de nombreux modèles présentés au sein de cet état de l'art sont partiellement ou complètement repris, comme celui d'Ulleberg [78,79,101–103,135–142]. Afin d'améliorer la description de l'efficacité du stack, des modèles thermiques, des modèles de transfert de matière, des modèles fluidiques peuvent être intégrés. Cela permet respectivement de : (i) prendre en compte l'impact de la température sur l'efficacité du stack d'électrolyse ; (ii) calculer les pressions partielles et les différentes concentrations afin de déterminer le potentiel réversible les surtensions de diffusion. Néanmoins, aucun de ces modèles particuliers intègre l'ensemble des domaines physiques impliqués au sein d'une cellule d'électrolyse. Par ailleurs, les modèles à paramètres localisés sont particulièrement bien adaptés pour les approches système, qui dans le cas de l'électrolyse intègrent le stack et les auxiliaires. Ces approches de modélisation permettent de déterminer l'efficacité du système (et pas seulement celle du stack) et de réaliser des analyses pour améliorer les systèmes de contrôle et de monitoring. Cependant, la plupart de ces modèles sont centrés sur le stack. Seulement quelques travaux considèrent l'électrolyseur sous une approche système en intégrant le stack et l'ensemble des composants auxiliaires. En effet, seulement un modèle est dédié à l'analyse du contrôle [51,98] et un au diagnostic [92]. Ces domaines de recherches sont bien plus développés pour les systèmes piles à combustibles. Enfin, concernant les modèles à paramètres localisés, aucun des modèles présentés au sein de cet état de l'art

n'intègre l'ensemble des domaines physiques et l'ensemble des composants dans le but de caractériser précisément le comportement dynamique du système d'électrolyse et son efficacité.

D'autre part, les modèles à paramètres distribués sont utilisés pour décrire précisément les phénomènes physiques internes en cœur de cellule : les problématiques diphasiques, la perméation des gaz, les mécanismes de dégradation, etc. Cependant, ces modèles concernent uniquement la technologie PEM, et aucune approche similaire n'a été identifiée pour la technologie alcaline.

1.4.3 Conclusion sur l'état de l'art

Pour présenter cet état de l'art des travaux de modélisation des systèmes d'électrolyse de manière intelligible, une classification a été mise en place. Cette dernière a permis de présenter de manière exhaustive chaque composante physique et de proposer une analyse détaillée pour chaque modèle présenté. Cette revue de l'état de l'art a permis de mettre en évidence : (i) les systèmes d'électrolyse sont caractérisés par des modèles complexes et non linéaires du fait des couplages multiphysiques, des non-stationnarités et de la dynamique spatio-temporelle ; (ii) peu de modèles adoptent des approches systèmes et la plupart d'entre eux sont centrés sur la description du comportement du stack à l'aide d'équations différentielles ordinaires ; (iii) en comparaison avec les systèmes piles à combustible, très peu de modèles de systèmes d'électrolyses sont adaptés pour le contrôle et le diagnostic. Par conséquent, étant donné le besoin en modèles pour l'optimisation de l'efficacité et de la fiabilité des systèmes d'électrolyse en condition d'alimentation intermittente, c'est un domaine de recherche qui doit être exploré ; (iv) énormément de développements doivent être accomplis dans le domaine de la modélisation pour la compréhension des phénomènes, la conception du système de contrôlé, le diagnostic et le pronostic.

1.5 Positionnement de la thèse

Quels sont les impacts d'une sollicitation intermittente subie par un système d'électrolyse PEM ? La réponse à cette question est rendue complexe par le caractère multi composants des systèmes d'électrolyse PEM, et par la nature multiphysique des phénomènes régissant son fonctionnement. Or, sur la base de l'état de l'art sur la modélisation des systèmes d'électrolyse PEM, le manque de travaux à l'échelle système, intégrant l'ensemble des composants et des phénomènes dynamiques multiphysiques à l'œuvre au sein de tels systèmes, a été mis en évidence. En ce sens, afin de répondre aux objectifs de la thèse, il est nécessaire de développer un nouveau modèle dont le cahier des charges est exposé au sein du paragraphe suivant.

1.5.1 Cahier des charges de modélisation

Il existe ainsi de nombreux enjeux de modélisation liés à la compréhension et à l'analyse du fonctionnement d'un système d'électrolyse PEM en conditions d'alimentation intermittente, notamment afin de caractériser précisément : (i) la flexibilité du système et sa capacité de suivi de charge à travers la représentation du système tel qu'il fonctionne sur des courtes périodes temporelles ; (ii) l'efficacité du système complet (le stack et l'intégralité de composants auxiliaires) en intégrant l'impact inter saisonnier non seulement du profil d'alimentation électrique mais également des conditions opératoires sur de longues périodes temporelles ;

(iii) la pureté des gaz produits par le stack et en sortie de système en régime d'alimentation intermittente ; (iv) les contraintes de sûreté et de fiabilité du système.

Répondre à ces différents enjeux implique, dans un premier temps, de représenter l'ensemble des composants du système, le stack et les auxiliaires (Balance of Plant). En effet, l'analyse des impacts d'une sollicitation intermittente sur le comportement du système ne peut se faire sur la base de la seule représentation du stack. Afin de se rapprocher du comportement réel du système, il est nécessaire de représenter le comportement physique de chaque composant, et la dynamique des boucles de régulation qui leur sont associées. Ainsi le modèle doit permettre de rendre compte de la dynamique du système, aussi bien la dynamique des phénomènes que la dynamique du système de contrôle-commande. Néanmoins, l'objectif de la thèse n'est pas non plus de considérer la conception des composants en eux-mêmes, mais bien d'étudier leur intégration dans un système et la manière dont ils interagissent entre eux en fonction des contraintes physiques qui déterminent leur comportement propre.

Etant donné le caractère multiphysique du système à modéliser, il est nécessaire d'aborder le travail de modélisation en intégrant l'ensemble des phénomènes régissant le fonctionnement du système et des domaines physiques concernés afin d'avoir un modèle de connaissance qui soit proche du comportement réel du système. Par conséquent, il est nécessaire de représenter le caractère multiphysique du stack d'électrolyse et de ses composants auxiliaires afin de mettre en évidence l'impact de leurs interactions sur le comportement dynamique du système.

Enfin, le travail de modélisation envisagé n'a pas seulement vocation à représenter un système particulier mais de réaliser un modèle générique à l'échelle système destiné à l'analyse et qui puisse rendre compte avec précision du comportement réel de nombreux systèmes structurellement équivalents. Le modèle à développer doit donc avoir un caractère prédictif et analytique mais aussi générique grâce à une approche modulaire par une construction de bibliothèques de modèles réutilisables.

1.5.2 Approche et échelles de modélisation retenues

On souhaite donc développer un modèle dynamique, multiphysique, adoptant une vision système et doté d'un caractère générique. Par ailleurs, le modèle se doit d'être prédictif et de représenter le système tel qu'il fonctionne : (i) sur de courtes périodes temporelles afin de caractériser sa flexibilité, sa capacité de suivi de charge et ses contraintes de sûreté, (ii) sur de longues périodes temporelles afin de prendre en compte les impacts inter journaliers et inter saisonniers de l'intermittence (des conditions opératoires et de l'alimentation électrique) sur les performances du système (efficacité, pureté des gaz produits, etc...). Le cahier des charges impose de réaliser des arbitrages importants en termes d'échelles de modélisation, que ces échelles soient spatiales ou temporelles.

En effet, un facteur important à prendre en compte dans l'étude de la dynamique d'un système est la diversité des temps caractéristiques des différents phénomènes mis en jeu. En particulier dans le cadre du système étudié, les temps caractéristiques liés à la dynamique électrochimique du stack d'électrolyse (de l'ordre de la dizaine de millisecondes [1]) sont de plusieurs ordres de grandeur plus petits que ceux liés aux dynamiques thermiques (de l'ordre de la minute voire dizaine de minutes [119]) ou hydrauliques (de l'ordre de la dizaine de

secondes [51]). Par conséquent, un seul modèle particulier pourra difficilement intégrer ces contraintes de temps caractéristiques allant de la milliseconde jusqu'à la dizaine de minutes. C'est pourquoi, on ne retient pas les phénomènes dont les temps caractéristiques sont largement inférieurs à la seconde. Les différents ordres de grandeurs évoqués ici pour les différentes dynamiques seront néanmoins vérifiés dans le cadre de l'analyse dynamique d'un système d'électrolyse PEM au sein du Chapitre 3. On considère alors la réponse électrochimique du stack comme instantanée (elle sera alors décrite par des équations algébriques et non différentielles) et on se focalise sur les dynamiques thermiques, hydraulique, chimiques sans oublier la dynamique liée au système de contrôle-commande et la régulation du système.

D'autre part, on retient une approche système, au sein de laquelle chaque composant est représenté. En cela, étant donné le nombre de composants à modéliser, une modélisation à paramètres localisés semble être, à priori, un bon compromis entre précision et rapidité d'exécution du modèle en simulation.

1.5.3 Intérêt des Bond Graph

Dans le but de répondre au cahier des charges de modélisation, l'approche qui semble alors la plus adéquate semble être l'approche énergétique. Cette approche consiste à décrire les échanges de puissance et d'énergie, de quelque nature qu'ils soient, de manière unifiée, entre les différents composants d'un système. Différents formalismes se prêtent particulièrement bien à ce type d'approche, parmi lesquels la Représentation Énergétique Macroscopique (REM) ou les Bond Graphs. C'est ce dernier que l'on a retenu dans le cadre de ces travaux de thèse. La modélisation des systèmes thermiques, thermodynamiques ou tout simplement en génie énergétique et des procédés reste encore un domaine ouvert en raison de la complexité de ces phénomènes. Ce sont pourtant ces types de processus, présents dans les industries à risque qui nécessitent pour leur connaissance, leur contrôle et leur optimisation, des modèles de plus en plus précis et exploitables. Le langage Bond Graph répond particulièrement bien à ces besoins par les caractéristiques suivantes propres par rapport à d'autres méthodes graphiques et analytiques :

- une approche énergétique qui permet une décomposition du système étudié en sous-systèmes qui échangent de la puissance et qui structurent la procédure de modélisation,
- une terminologie unifiée pour tous les domaines physiques, fondée sur la notion d'analogie entre phénomènes,
- une représentation graphique pour visualiser les transferts de puissance, mais aussi toute la topologie du système,
- une souplesse inhérente qui permet de faire évoluer le modèle en ajoutant des phénomènes négligés sans avoir à réécrire l'ensemble des équations,
- une écriture systématique des équations mathématiques issues du modèle bond graph sous forme d'équations différentielles,
- un support pour une analyse structurelle des propriétés du modèle en vue de la conception de systèmes de surveillance ou de commande grâce à des propriétés causales, structurelles et comportementales propre au bond graph,
- enfin, des outils logiciels (20sim©, Symbols Shakti©) dédiés permettant d'introduire graphiquement le modèle et de déduire les équations d'état du système mais aussi

déduire les conditions de commandabilité, observabilité et surveillabilité (avec une causalité dérivée) structurelles.

Le formalisme Bond Graph sera présenté de manière plus détaillée au sein du Chapitre 2.

1.6 Conclusions

Le vecteur énergétique hydrogène constitue une solution séduisante pour le stockage d'énergie électrique intermittente. Ce stockage d'énergie passe par le couplage d'un système de production d'hydrogène à une source électrique intermittente. Ce couplage particulier présente un intérêt car sa fonction et les services rendus sont séduisants d'un point de vue technique et économique : la valorisation des surplus d'énergie électrique (dont la valeur économique est moindre), amenés à devenir de plus en plus fréquents de par l'intégration progressive d'énergies renouvelables non pilotables sur les réseaux électriques.

La présentation du système a permis de mettre en évidence quelques problématiques liées à un fonctionnement en régime dynamique. L'objectif de ces travaux de thèse est de proposer une analyse exhaustive du comportement dynamique de systèmes d'électrolyse PEM sous contrainte de sollicitations intermittentes afin de répondre aux problématiques suivantes : (i) d'identifier les contraintes supplémentaires et les verrous technologiques et scientifiques éventuels liés à la sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM ; (ii) prédire le comportement et caractériser les performances de tels systèmes en conditions d'alimentation intermittente ; (iii) améliorer les performances de tels systèmes en termes d'efficacité, de flexibilité et de suivi de charge, et de fiabilité. Cette amélioration passe par l'identification de certains leviers d'optimisation qui se situent au niveau : du dimensionnement adapté des différents composants du système, de la conception et de l'architecture du système, ou du contrôle, de la supervision et des stratégies de pilotage associées. La mise en œuvre de cette analyse et la réponse à ses différentes problématiques passe par le développement d'un modèle de système d'électrolyse PEM.

Afin de proposer une analyse intelligible des travaux de modélisation existants, une classification des modèles a été mise en place. La méthodologie d'analyse bibliographique qui en découle permet à la fois d'obtenir une vision d'ensemble de l'état de l'art, et d'analyser précisément chaque modèle identifié. Cette revue de l'état de l'art des travaux de modélisation de système d'électrolyse PEM existants a permis de mettre en évidence certains manques de la littérature. Ces limites, associées aux objectifs de thèse ont permis de construire un cahier des charges de modélisation. Le modèle à développer se positionne par rapport à ces limites identifiées et présente un caractère novateur de part : (i) la prise en compte de tous les composants physiques et les couplages multiphysiques à l'œuvre au sein du système ; (ii) la représentation du système en intégrant l'ensemble de ses composants. Ce cahier des charges exigeant nécessite de faire des arbitrages entre l'étude des différentes dynamiques du système. On négligera dès lors les dynamiques très rapides, sans omettre de considérer tous les phénomènes ayant un impact sur la dynamique à l'échelle du système.

Afin de pouvoir répondre au cahier des charges de modélisation ainsi constitué, l'approche de modélisation énergétique, portée par le formalisme Bond Graph, a été retenue. En effet, les Bond Graphs constituent une approche intrinsèquement dynamique et unifiée de tous les

types d'échanges énergétiques. Ils permettent de construire des modèles modulaires et évolutifs, et sont adaptés pour la représentation et l'étude des lois de contrôle-commande régissant le fonctionnement du système. L'objet du chapitre suivant est de présenter la démarche de modélisation et le développement du modèle associé.

2. CHAPITRE 2 : FORMALISME BOND GRAPH POUR LA MODELISATION DE SYSTEMES D'ELECTROLYSE PEM

Table des matières

1.1	INTRODUCTION	74
1.2	PRESENTATION DU FORMALISME BOND GRAPH	74
1.2.1	<i>Introduction aux Bond Graphs</i>	74
1.2.2	<i>Eléments Bond Graph</i>	76
1.2.3	<i>Notion de causalité</i>	77
1.2.4	<i>Causalité des différents éléments Bond Graph</i>	78
1.2.5	<i>Les avantages du Bond Graph dans le cadre de la modélisation d'un système d'électrolyse PEM</i>	79
1.3	DESCRIPTION DU SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM	79
1.4	DEVELOPPEMENT DU MODELE	80
1.4.1	<i>Word Bond Graph</i>	81
1.4.2	<i>Modèle bond graph du système d'électrolyse</i>	82
1.4.3	<i>Modèles mathématiques déduits du Bond Graph : les schémas blocs</i>	105
1.4.4	<i>Intégration du contrôle</i>	106
1.5	VALIDATION DU MODELE	108
1.5.1	<i>Identification des paramètres électrochimiques du stack</i>	109
1.5.2	<i>Identification des autres paramètres du modèle</i>	111
1.5.3	<i>Validation du modèle sur un profil intermittent</i>	118
1.5.4	<i>Validation du contrôle du système</i>	121
1.5.5	<i>Discussions et perspectives d'amélioration du modèle</i>	123
1.6	CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET UTILISATION DU MODELE	125

2.1 Introduction

Le chapitre précédent a mis en évidence les besoins en modélisation concernant les systèmes d'électrolyse PEM, et les limites actuelles des travaux existants. Il en ressort l'intérêt d'utiliser le formalisme Bond Graph pour la modélisation et l'analyse du système d'électrolyse PEM incluant le(s) stack(s) et l'ensemble des composants auxiliaires. Ainsi, les éléments de base de l'outil Bond Graph sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Le système d'électrolyse PEM pris pour base de modélisation, et dont le comportement expérimental a été utilisé pour valider le modèle est présenté dans un second temps.

Ensuite, la démarche de modélisation suivie et le développement du modèle, qui représentent le cœur de ce chapitre, sont abordés. La méthodologie Bond Graph se décompose en 4 niveaux de modélisation. Dans un premier temps, la décomposition du système en ses différents composants et la caractérisation de la nature des échanges de puissance entre ceux-ci sont représentés à travers le Word Bond Graph (niveau technologique). Puis, sont abordés dans cet ordre le développement des modèles Bond Graph pour chacun des composants du système (niveau physique), l'obtention des équations (niveau mathématique) et la traduction des modèles Bond Graph en schéma-blocs (niveau algorithmique). Enfin, on s'attarde sur l'intégration du contrôle-commande tel qu'implémenté sur le dispositif expérimental présenté précédemment.

Une fois cette phase de développement terminée, le modèle Bond Graph a été validé en comparant les sorties simulées avec les données expérimentales obtenues avec le système d'électrolyse PEM disponible au CEA. Cette phase de validation s'accompagne d'un processus d'identification des paramètres du modèle. Malgré la relative fidélité et fiabilité observées du modèle concernant la représentation du comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM, des perspectives d'amélioration sont ensuite proposées. Enfin, une fois le modèle validé, ses différentes utilisations sont présentées et permettent d'introduire les chapitres suivants de ce mémoire de thèse.

2.2 Présentation du formalisme Bond Graph

Le Bond Graph est un formalisme de modélisation énergétique. Il fut initialement proposé par Paynter [143] et développé par la suite par Karnopp et Rosenberg [144]. Ce formalisme permet de représenter graphiquement, et de manière unifiée, les échanges de puissance ayant lieu entre les différents sous-systèmes d'un système physique. Le BG est ainsi un outil multidisciplinaire faisant appel à une approche unifiée pour la modélisation des systèmes complexes multiphysiques.

2.2.1 Introduction aux Bond Graphs

Un modèle Bond Graph est un graphe $G(S, A)$, au sein duquel les nœuds S représentent les composants physiques, sous-systèmes et d'autres éléments basiques tels que les jonctions, et les arcs A représentent les échanges de puissance entre les nœuds S . Cet échange de puissance est représenté par une demi-flèche portée par deux variables conjuguées appelées effort (e) et flux (f) (Figure 2-1).

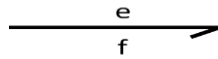


Figure 2-1 : Représentation d'un échange de puissance en Bond Graph

Le produit de ces variables correspond à la puissance instantanée transférée entre deux nœuds S. Cette puissance échangée est représentée par une demi-flèche. Les variables d'effort (variables intensives) et de flux (dérivées des variables extensives) sont spécifiques pour chaque domaine physique considéré (on associe également à ces variables, les variables d'impulsion ($p = e(0) + \int e(t).dt$) et de déplacement ($q = f(0) + \int f(t).dt$)). Néanmoins, certaines de ces variables ne sont pas facilement manipulables, et pas mesurables en tant que telles sur un système réel (entropie par exemple). Ainsi pour les systèmes intégrant des problématiques thermofluidiques, biologiques ou chimiques, d'autres variables d'effort et de flux, dont le produit n'est pas une puissance, peuvent être employées. Dès lors, le formalisme utilisé se dénomme pseudo Bond Graph. La théorie BG reste cependant inchangée. Toutes les variables associées aux domaines physiques qu'elles permettent de représenter sont résumées au sein du Tableau 2-1. Les variables retenues dans le cadre du développement d'un modèle de système d'électrolyse PEM sont résumées au sein du Tableau 2-2.

Domaine	Effort (e)	Flux (f)	Impulsion p	Déplacement q
Electrique	Tension u (V)	Intensité du courant i (A)	Flux magnétique Φ (Wb)	Charge q (C)
Mécanique de translation	Force F (N)	Vitesse de translation \dot{x} (m.s ⁻¹)	Moment J (N.s)	Elongation x (m)
Mécanique de rotation	Couple Γ (N.m)	Vitesse angulaire ω (rad.s ⁻¹)	Moment angulaire Ω (N.m.s)	Angle Θ (rad)
Fluidique	Pression P (Pa)	Débit volumique \dot{V} (m ³ .s ⁻¹)	Impulsion de pression p (N.s/m ²)	Volume V (m ³)
Fluidique (Pseudo Bond Graph)	Pression P (N/m ²)	Débit massique \dot{m} (kg.s ⁻¹)	Impulsion de pression p (N.s/m ²)	Masse m (kg)
Thermique	Température T (K)	Flux d'entropie \dot{S} (J.K ⁻¹ .s ⁻¹)	-	Entropie S (J.K ⁻¹)
Thermique : conduction (Pseudo Bond Graph)	Température T (K)	Flux thermique \dot{Q} (J.s ⁻¹)	-	Quantité de chaleur Q(J)
Thermique : convection (Pseudo Bond Graph)	Température T (K)	Flux d'enthalpie \dot{H} (J.s ⁻¹)	-	Energie interne U (J)
Chimique (transformation)	Potentiel chimique μ (J/mol)	Flux molaire \dot{n} (mol.s ⁻¹)	-	Nombre de moles n
Chimique (cinétique)	Affinité chimique A (J/mol)	Vitesse de réaction $\dot{\xi}$ (mol.s ⁻¹)		
Chimique (Pseudo Bond Graph)	Concentration C (mol/m ³)	Flux molaire \dot{n} (mol.s ⁻¹)	-	Nombre de moles n

Tableau 2-1 : Variables utilisées en vrai bond graph

Domaine Physique	Effort (e)	Flux (f)
Electrique	Tension U (V)	Intensité I (A)
Fluidique	Pression P (Pa)	Débit massique \dot{m} (kg.s ⁻¹)
Thermique (convection et conduction)	Température T (K)	Flux d'enthalpie \dot{H} (J.s ⁻¹) Flux de chaleur \dot{Q} (J.s ⁻¹)
Chimique (transformation)	Potentiel chimique μ (J.mol ⁻¹)	Flux de matière \dot{n} (mol.s ⁻¹)
Chimique (cinétique)	Affinité chimique A (J.mol ⁻¹)	Vitesse de réaction ξ (mol.s ⁻¹)

Tableau 2-2 : Variables Bond Graph utilisées pour le développement du modèle

2.2.2 Eléments Bond Graph

Le formalisme Bond Graph repose sur le principe de conservation de la puissance et de continuité de l'énergie. Au sein d'un système, l'énergie ne peut être créée ou détruite mais seulement stockée, dissipée, transformée ou échangée avec l'extérieur. Ainsi, le formalisme Bond Graph repose sur un petit nombre d'éléments, présentés au sein des lignes suivantes. L'élément R permet de représenter un phénomène de dissipation de l'énergie, qu'il soit réversible ou irréversible (créateur d'entropie). Les éléments C et I permettent de modéliser des phénomènes de stockage d'énergie sous forme cinétique et potentiel respectivement. Les éléments de transformation TF et GY permettent de représenter la transformation de l'énergie et/ou son passage d'un domaine physique vers un autre. Les éléments sources d'effort Se et de flux Sf, assimilables à des sources infinies, permettent de modéliser l'environnement du système avec lequel ce dernier va réaliser des échanges énergétiques. A ces différents éléments s'ajoutent les éléments de jonctions utilisés pour connecter des éléments ayant le même effort (jonction « 0 ») ou le même flux (jonction « 1 »). L'ensemble de ces éléments est résumé au sein du Tableau 2-3. Enfin, il est nécessaire de mentionner également les éléments détecteurs d'effort (De) et de flux (Df) (capteurs) modélisés par un lien d'information (une flèche et non une demi-flèche) car considérés comme idéaux : ils véhiculent une information et n'échangent pas de puissance avec le système.

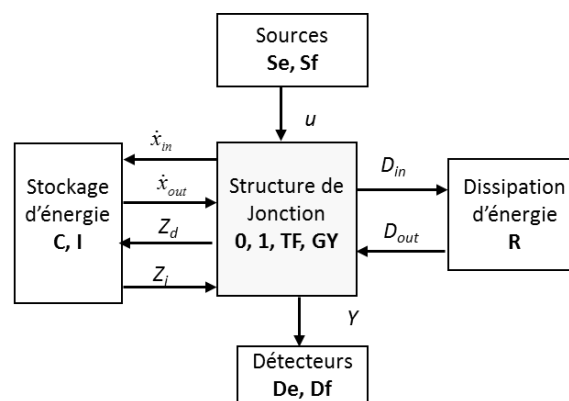


Figure 2-2 : Structure d'un modèle Bond Graph

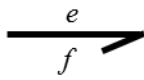
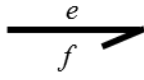
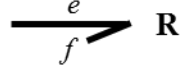
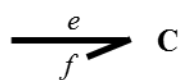
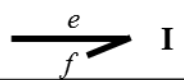
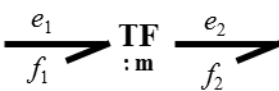
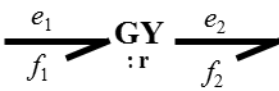
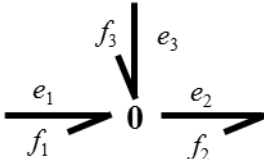
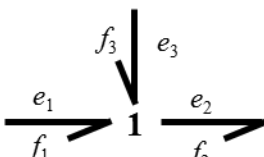
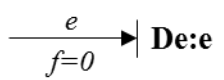
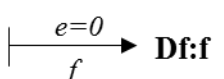
Eléments	Représentation	Equation Constitutive	Désignation
Sources	Se:e 	$\begin{cases} e(t) \text{ imposé par la source} \\ f(t) \text{ arbitraire} \end{cases}$	Source d'effort
	Sf:f 	$\begin{cases} f(t) \text{ imposé par la source} \\ e(t) \text{ arbitraire} \end{cases}$	Source de flux
Eléments passifs	 R	$\Phi_R(e, f) = 0$	Résistance
	 C	$\Phi_C(e, \int f dt) = 0$	Capacité
	 I	$\Phi_I(f, \int e dt) = 0$	Inertie
Jonctions	 TF :m	$\begin{cases} e_1 = me_2 \\ f_2 = mf_1 \end{cases}$	Transformateur
	 GY :r	$\begin{cases} e_1 = rf_2 \\ e_2 = rf_1 \end{cases}$	Gyrateur
	 0	$\begin{cases} e_1 = e_2 = e_3 \\ f_1 - f_2 + f_3 = 0 \end{cases}$	Jonction « zéro »: même effort
	 1	$\begin{cases} f_1 = f_2 = f_3 \\ e_1 - e_2 + e_3 = 0 \end{cases}$	Jonction « un »: même flux
Capteurs	 De:e	$\begin{cases} e = e(t) \\ f = 0 \end{cases}$	Détecteurs de flux (Df) et d'effort (De)
	 Df:f	$\begin{cases} f = f(t) \\ e = 0 \end{cases}$	

Tableau 2-3 : Eléments Bond Graph

2.2.3 Notion de causalité

Une des propriétés structurelles les plus importantes du formalisme BG est le concept de causalité qui régit les relations entre composants au niveau des efforts et des flux. En effet, les relations effets-causes sont directement déduites de la représentation graphique du système. En BG, la causalité est représentée à travers un trait perpendiculaire, placé à l'une ou l'autre extrémité du lien de puissance. Le positionnement de ce trait de causalité permet d'indiquer ce que le sous-système A applique au sous-système B (soit un effort, soit un flux, jamais les deux en même temps car le fait d'imposer les deux à la fois n'est pas physique).

Par exemple, imaginons deux sous-systèmes A et B couplés tels que A transfère à B une puissance $P=e.f$. Si le trait de causalité est positionné du côté A du lien de puissance, cela signifie que A applique un flux à B et que B renvoie un effort correspondant à A. A l'inverse, si le trait de causalité est positionné du côté B du lien de puissance, cela signifie que A applique un effort à B et que B renvoie un flux correspondant à A. Cette représentation de la causalité en Bond Graph est illustrée au sein de la Figure 2-3 montrant le Bond Graph causal et le schéma bloc de simulation correspondant. Il est à noter qu'indépendamment de la causalité, la direction de la puissance positive est indiquée par la demi-flèche du lien de puissance. L'analyse causale d'un Bond Graph permet de résoudre plusieurs problèmes liés non seulement à la simulation (détermination des équations d'état et du schéma-bloc) mais d'analyse des conditions de commandabilité, observabilité, dimensionnement, surveillabilité [145].

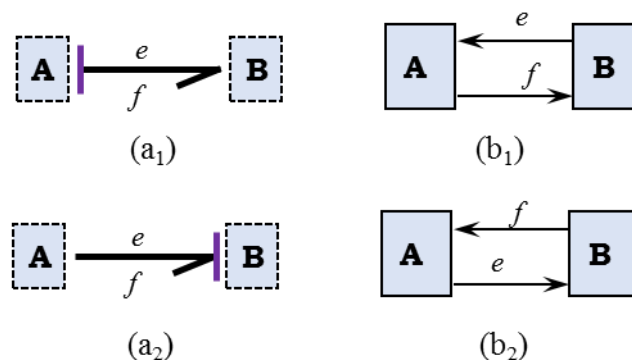


Figure 2-3 : Représentation de la causalité en Bond Graph

2.2.4 Causalité des différents éléments Bond Graph

Tout d'abord, la nature de l'élément source, implique la relation de causalité correspondante : une source d'effort applique un effort au sous-système auquel elle est connectée, une source de flux applique un flux au sous-système auquel elle est connectée. Ensuite, lorsqu'il s'agit d'éléments accumulateurs d'énergie, la causalité peut être représentée sous une forme dérivée (plus dédiée au diagnostic) ou une forme intégrale (pour la génération des équations d'état ou schéma de simulation). Cependant, à un instant t donné, si l'intégrale d'un signal $u(t)$ peut être connue avec précision en ne faisant appel qu'à son évolution passée, la dérivation de ce signal à ce même instant nécessite la connaissance de son évolution future. Or, l'évolution de toute grandeur physique ne peut être que la conséquence d'événements passés ou présents. Ainsi, l'opération de dérivation n'est qu'un concept mathématique et se trouve être impropre à la description physique d'un processus d'accumulation. Le lien naturel de causalité entrée-sortie d'un processus accumulateur, compatible avec la temporalité de la relation de cause à effet, ne peut donc être que de type intégral. Ce constat conduit à considérer les éléments accumulateurs d'énergie comme des sources finies d'effort (élément C) et de flux (élément I). Les causalités algébriques implémentées sont donc identiques aux causalités physiques du système. Enfin, l'élément dissipatif R, à l'instar des éléments de transformation Tf et Gy, n'a pas de causalité intrinsèque, mais se la voit imposée par son environnement dans le système en fonction des choix effectués par ailleurs.

2.2.5 Les avantages du Bond Graph dans le cadre de la modélisation d'un système d'électrolyse PEM

A travers cette approche unifiée, le formalisme Bond Graph permet de représenter tous types de systèmes dynamiques multiphysiques. De plus, le formalisme Bond Graph permet la construction de modèles intrinsèquement dynamiques. La structure graphique du modèle permet d'identifier facilement les éléments particuliers responsables de la dynamique, des temps de retards, ou des pertes d'efficacité du système.

Par ailleurs, la méthodologie Bond Graph nécessite la décomposition du système en différents sous-systèmes. Cela présente un avantage afin de développer de manière totalement séparée les modèles des différents sous-systèmes. Cette méthodologie « poupées russes » permet alors de construire des modèles modulaires et évolutifs, susceptible d'être modifiés de manière relativement aisée au gré de l'évolution des hypothèses de modélisation. En effet, un modèle BG peut être affiné très facilement en ajoutant des éléments BG sans avoir à reprendre intégralement le processus de modélisation. Un autre avantage du Bond Graph est que les paramètres utilisés ont nécessairement un sens physique, lié à la nature de l'élément Bond Graph auquel il est rattaché. Il est dès lors relativement aisé de réaliser des analyses de sensibilité sur un paramètre du modèle particulier dans l'objectif d'optimiser l'efficacité du système et avoir des informations pertinentes sur les paramètres de conception les plus impactant.

Le formalisme Bond Graph permet, en outre, l'intégration de la notion de causalité et permet dès lors de construire de manière très rapide et intuitive un schéma-bloc de simulation directement issu du modèle causal (la démarche d'obtention du schéma-bloc à partir du Bond Graph causal est explicitée en annexe de ce chapitre). Pour toutes ces raisons, le BG est adapté pour la modélisation de systèmes d'électrolyse PEM qui se caractérisent par leur nature multiphysique (thermique, électrochimique, électrique, thermofluidique, etc.) et multi-composants. De plus, le BG n'est pas seulement un outil de modélisation de processus multiphysiques complexes (processus chimiques, électrochimiques, etc.) [143,144,146–161]. Il peut également être utilisé dans le cadre d'étude sur le contrôle et le diagnostic du fait de ses propriétés structurelles (et en particulier la notion de causalité abordée précédemment). Ainsi, de nombreux travaux de recherches ont été publiés sur la méthodologie BG pour la modélisation de systèmes complexes mais également à des fins d'analyses pour le contrôle et la supervision [145,161–169].

2.3 Description du système d'électrolyse PEM

L'installation disponible au CEA-LITEN à Grenoble est un système d'électrolyse PEM de 27 kW composé de 2 stacks de 48 cellules. Ce système est ainsi pris comme base de modélisation pour ces travaux de thèse. Pour autant, le modèle à développer se veut générique, à même de pouvoir représenter des systèmes de plus grande puissance électrique.

L'architecture de ce système est la même que celle présentée au sein du Chapitre 1 avec la recirculation de l'eau à la fois côté anode et cathode. Les spécifications techniques détaillées de ce système ainsi que ses conditions opératoires sont résumées au sein du Tableau 2-4. De nombreux composants sont spécifiques à chaque stack, en particulier le circuit de refroidissement qui consiste en un circuit de circulation d'un caloporteur froid et d'un

refroidisseur. Par ailleurs, les sous-systèmes communs aux deux stacks sont les suivants : l'unité de purification de l'eau par osmose inverse, le réservoir d'eau purifiée, le circuit d'évacuation de l'oxygène et l'unité de purification de l'hydrogène. Ce dernier est composé d'une colonne de séchage, de vannes contrôlées et d'un déverseur afin de réguler la pression de sortie de l'hydrogène.

En ce qui concerne le contrôle du système, les variables régulées sont les suivantes : (i) la température du stack à travers la commande d'un système de refroidissement ; (ii) la pression d'hydrogène à travers la commande de vannes contrôlées ; (iii) les niveaux d'eau au sein des séparateurs à travers la commande de vannes contrôlées ; (iv) la tension du stack à travers le contrôle du convertisseur du stack ; (v) les débits de circulation d'eau à travers la commande des pompes de circulations.

Technologie d'électrolyse	PEM
Puissance nominale	27 kW
Nombre de stacks	2
Nombre de cellules par stack	48
Surface des cellules	130 cm ²
Débit de production nominal d'hydrogène	5 Nm ³ .h ⁻¹
Densité de courant nominal	0.92 A.cm ⁻²
Température nominale	55 °C
Pression d'hydrogène nominale	13 bars
Plage de fonctionnement	10-100 %

Tableau 2-4 : Spécifications techniques du dispositif expérimental pris pour base pour le développement du modèle

2.4 Développement du modèle

Des modèles pseudo-Bond Graph sont développés pour chacun des composants du système d'électrolyse complet. Dans ce cadre, le formalisme Bond Graph permet d'intégrer 4 niveaux de modélisation grâce à un seul et unique formalisme graphique : (i) le niveau technologique donné par le Word Bond Graph (Bond Graph à mots), qui permet de représenter l'architecture du système et la nature des différents échanges de puissance entre ses différents composants ; (ii) le niveau physique à travers la représentation des phénomènes physiques par des éléments BG ; (iii) le niveau mathématique qui permet de décrire le comportement du système à travers l'écriture des équations constitutives des éléments BG ; (iv) le niveau algorithmique qui indique la manière dont les modèles mathématiques sont calculés.

Grâce à ces propriétés structurelles et à l'intégration de la causalité, les modèles dynamiques sous forme d'équations d'état ou de schémas bloc peuvent être facilement déduits des modèles BG afin d'être utilisés en simulation. Pour cette raison, une fois le modèle BG du système construit, il est transcrit en schéma blocs et implémenté sur Simulink®¹⁰. La démarche

¹⁰ Bien que l'utilisation en simulation d'un modèle Bond Graph soit possible, sans passer par leur transcription en schéma-bloc, à travers l'utilisation de logiciels dédiés tels que Symbols Shakti© ou 20Sim©, ces derniers ne permettent pas d'avoir autant de flexibilité que Simulink®, que ce soit dans le paramétrage du modèle, l'utilisation de données entrées particulières, ou l'exploitation des résultats de simulation. Ainsi, le modèle Bond

de modélisation et les différentes étapes suivies sont décrites au sein des paragraphes suivants.

2.4.1 Word Bond Graph

La première étape dans la démarche de modélisation en BG est de construire le Bond Graph à mot du système à modéliser. Ce Bond Graph à mots consiste à décomposer le système en ses différents composants et de caractériser la nature des échanges énergétiques entre ces derniers. Le bond graph à mots du système d'électrolyse PEM modélisé est représenté au sein de la Figure 2-4. Au sein de cette figure, les lignes bleues représentent les échanges fluidiques liés à l'eau liquide et les rouges les échanges thermiques. Une grande partie des échanges thermiques représentés sont couplés avec les échanges fluidiques liés à l'eau liquide. Les lignes vertes, quant à elles, représentent les échanges thermofluidiques (couplages des flux fluidiques et thermiques) liés au flux d'hydrogène au sein du système alors que celles en oranges représentent les échanges thermofluidiques liés aux flux d'oxygène.

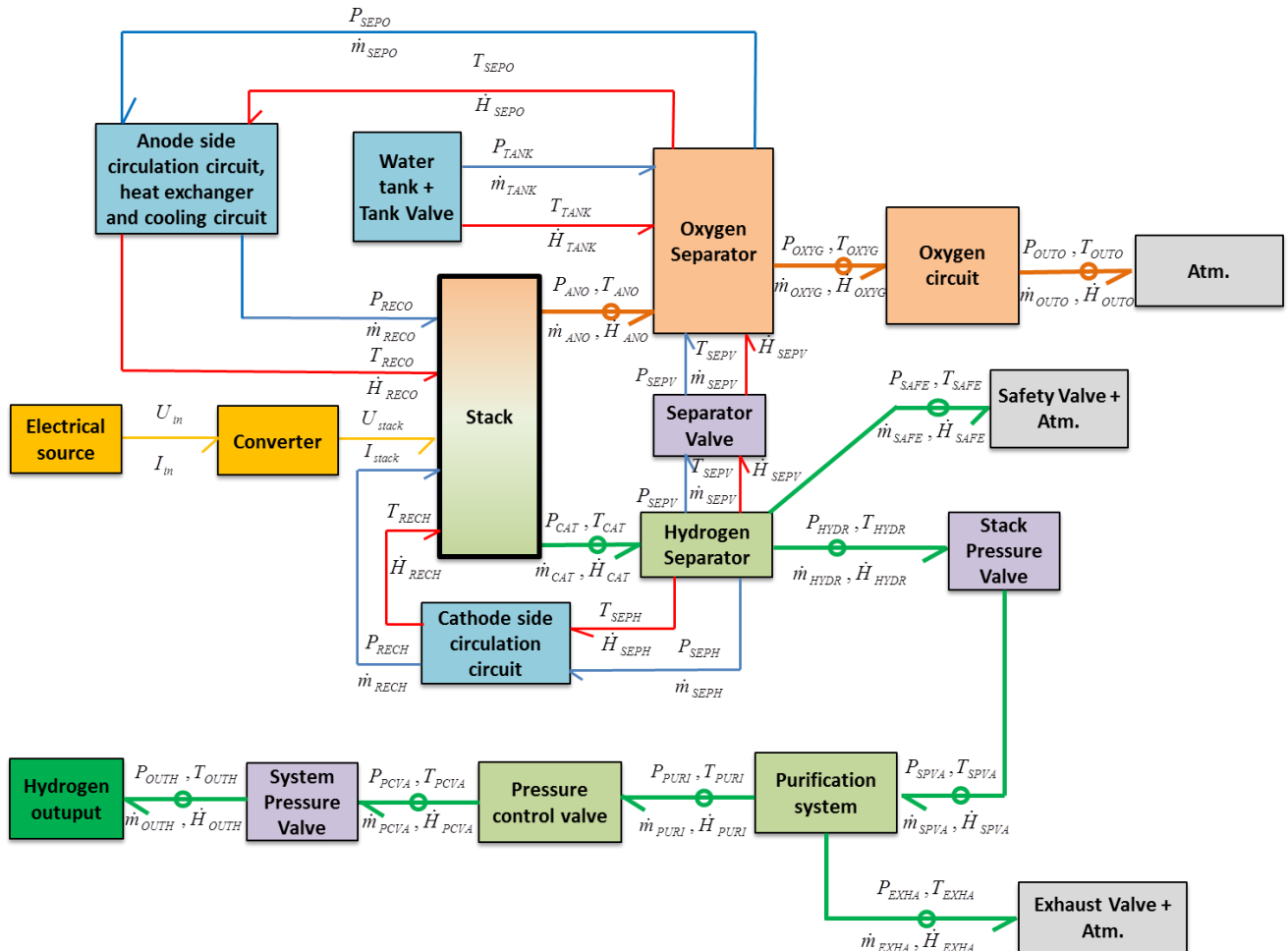


Figure 2-4 : Word Bond Graph du système d'électrolyse PEM considéré

Au sein des étapes suivantes, les modèles sont construits pour chaque composant en utilisant une description énergétique des phénomènes basés sur des éléments BG (niveau physique). Ces modèles BG permettent d'en déduire les équations constitutives des modèles (niveau

graph du système est transcrit en schéma blocs et implémenté sur Simulink® afin de pouvoir être pleinement exploité en simulation.

mathématique). Enfin, l'intégration de la causalité, permettant d'indiquer la manière dont les modèles sont calculés (niveau algorithmique), permet de traduire ces modèles en schéma-blocs. Cette démarche de modélisation est présentée pour chacun des composants du système identifié au sein du Word Bond Graph.

2.4.2 Modèle bond graph du système d'électrolyse

2.4.2.1 Hypothèses générales

Le développement d'un modèle implique nécessairement des hypothèses de modélisation. Celles qui ont été prises dans le cadre du développement de ce modèle de système d'électrolyse PEM sont les suivantes :

- Le modèle développé est à équations différentielles ordinaires (à paramètres localisés).
- Les pompes, les refroidisseurs et les ventilateurs sont considérés comme des sources de flux parfaites.
- Les gaz et mélanges de gaz sont supposés idéaux.
- Les problématiques liées aux bulles ne sont pas prises en compte au sein de ce modèle. On considère en effet que le débit de circulation de l'eau imposée par les pompes permet de s'affranchir de toutes ces problématiques (effet recouvrement, barrière à la diffusion, impact sur le régime d'écoulement des canaux du stack jusqu'aux séparateurs, etc.).
- Bien que non représenté sur les différents modèles Bond Graph pour des raisons de lisibilité, l'équilibre liquide-vapeur est bel et bien considéré au sein de ce modèle, au niveau du stack, des séparateurs et de l'unité de purification. On considère en effet que l'on se situe à saturation, c'est-à-dire que la pression de vapeur au sein de ces différents composants est égale à la pression de vapeur saturante.

2.4.2.2 Cellule moyenne équivalente

Le stack est représenté par une cellule unique, en supposant que toutes les cellules ont le même comportement moyen (hypothèse de la cellule moyenne équivalente [33]). En conséquence, les distributions du courant et des débits de liquide entre les cellules sont considérées comme homogènes. Cette hypothèse de la cellule moyenne équivalente est prise dans la plupart des modèles présentés au sein du Chapitre 1. Elle est valide dès lors que le nombre de cellules est suffisamment élevé et que la déviation du comportement des cellules extrêmes est négligeable considérant le comportement global du stack. En conséquence, les modèles Bond Graph présentés au sein de cette section représentent une seule cellule.

2.4.2.2.1 Modèle électrochimique

Etant donné les temps de réponse électrochimiques d'un stack d'électrolyse PEM (inférieur à 50 ms [1]), les phénomènes électriques et électrochimiques au sein du stack sont considérés comme instantanés (les régimes transitoires de ces phénomènes sont très rapides en comparaison des pas de temps de simulation envisagés dans le cadre de l'utilisation du modèle). En conséquence, ces phénomènes sont décrits à travers des équations algébriques et non différentielles (pas d'élément d'accumulation considéré). En Bond Graph, le comportement électrique du stack est ainsi décrit à travers des résistances électriques non-linéaires génératrices d'entropie représentant les différentes sources d'irréversibilités, et d'un

élément transformateur représentant la transformation de l'énergie électrique en énergie chimique (conversion électrochimique, Figure 2-5¹¹).

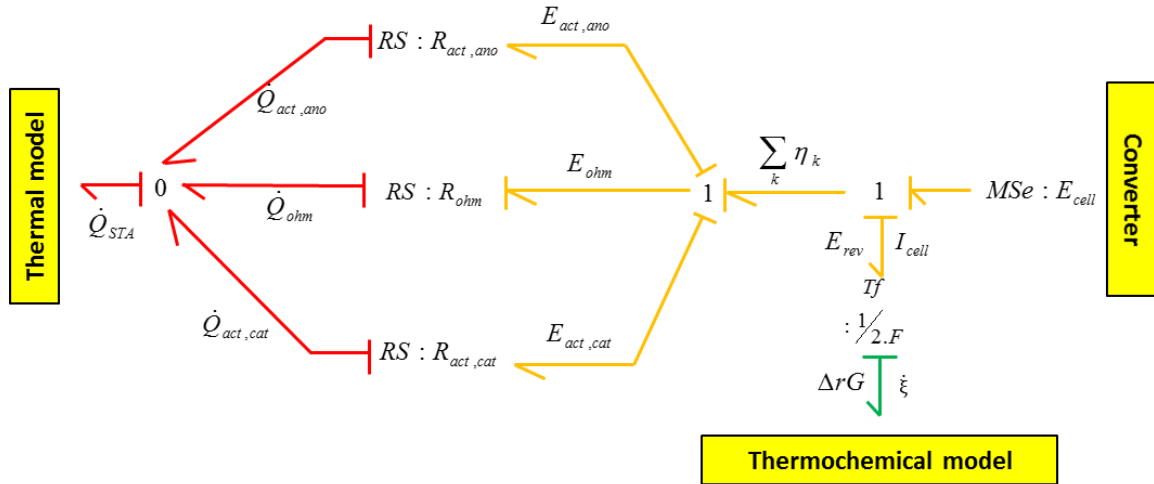


Figure 2-5 : Modèle électrochimique d'une cellule d'électrolyse PEM en Bond Graph

Les jonctions "1", associées à la causalité du modèle Bond Graph, permettent d'obtenir les équations (85), (86) et (87).

$$\sum_k \eta_k = E_{cell} - E_{rev} \quad (85)$$

$$E_{ohm} = \sum_k \eta_k - E_{act,ano} - E_{act,cat} \quad (86)$$

$$E_{ohm} = E_{cell} - E_{rev} - E_{act,ano} - E_{act,cat} \quad (87)$$

En effet, à courant non nul, la tension de cellule est composée de deux termes, le potentiel réversible E_{rev} , donné par le modèle thermochimique et les différentes surtensions $\sum_k \eta_k$ causées par les phénomènes de dissipation irréversibles liés à la circulation du courant au sein de la cellule.

Les principaux mécanismes de dissipation au sein d'une cellule d'électrolyse PEM sont les suivants : (i) les surtensions d'activation $E_{act,k}$ lié à la cinétique des réactions électrochimiques au niveau des deux électrodes ; (ii) les surtensions ohmiques E_{ohm} liées au transport des ions dans l'électrolyte et des électrons dans les électrodes ; (iii) la surtension de diffusion liés aux transports des espèces électro-actives vers ou depuis les sites actifs au niveau desquels se déroulent les réactions électrochimiques. Cette dernière surtension n'apparaît qu'à forte densité de courant et n'est par conséquent, pas considérée au sein de ce modèle. Ces différents termes, et leur description mathématique sont présentés au sein des paragraphes suivants.

2.4.2.2.1.1 Transformateur électrochimique et potentiel réversible

¹¹ Contrairement à la très grande majorité des modèles existants, on considère que l'on se trouve en configuration tension imposée par le convertisseur afin de respecter les causalités physiques du système. En effet, bien que le stack soit piloté en intensité, le convertisseur applique au stack un certain niveau de tension à ses bornes afin d'obtenir la valeur d'intensité du courant désirée.

L'élément transformateur permet de représenter la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Il permet ainsi de représenter la loi de Faraday¹². Par conséquent, la vitesse de réaction $\dot{\xi}$ est déduite du courant électrique au sein de la cellule, et le potentiel réversible est calculé à partir de l'enthalpie libre de la réaction de dissociation de l'eau ΔrG (équations (88) et (89)).

$$\dot{\xi} = \frac{I_{cell}}{2.F} \quad (88)$$

$$E_{rev} = \frac{\Delta rG}{2.F} \quad (89)$$

Ce potentiel réversible correspond à la tension minimale à appliquer entre les deux électrodes d'une cellule d'électrolyse afin que la réaction de dissociation de l'eau puisse avoir lieu. Son expression analytique peut être obtenue à l'aide d'un bilan d'énergie sur le système thermodynamique « stack » [25] (cf. Chapitre 1). Il est obtenu ici par le modèle thermochimique et est exprimé au sein de l'équation (90).

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{R.T}{2.F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (90)$$

Avec E_{rev}^0 le potentiel réversible standard, T la température, R la constant des gaz parfaits, P_{H_2} la pression d'hydrogène, P_{O_2} la pression d'oxygène et a_{H_2O} l'affinité chimique de l'eau.

Le premier terme est le potentiel réversible standard à une température considérée, et le second permet de décrire la déviation des conditions opératoires par rapport aux conditions standards. La valeur du potentiel réversible standard à 298K est de 1.229V. Il dépend de la température et sa valeur à une température différente de celle de la température de référence peut être obtenue à l'aide des relations de Kirchhoff (équation (91)).

$$E_{rev}^0(T) = \frac{\Delta rG^0(T)}{2.F} = \frac{\Delta rH^0(T_0) - T_0 \cdot \Delta rS^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta rC_p^0(T) \cdot dT - T \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta rC_p^0(T)}{T} \cdot dT}{2.F} \quad (91)$$

Avec $\Delta rH^0(T_0)$ l'enthalpie standard de réaction à la température T_0 , $\Delta rS^0(T_0)$ l'entropie standard de réaction à la température T_0 et $\Delta rC_p^0(T)$ la chaleur standard de réaction à la température T .

¹² Cette équation peut facilement être établie à partir des bilans de matière en stationnaire sur une cellule d'électrolyse, tel que démontré au sein du Chapitre 1. Afin de prendre en compte le fait que tous les électrons entrant dans la cellule d'électrolyse ne sont pas nécessairement impliqués dans la réaction d'électrolyse de l'eau (réactions parasites, courants de fuite, etc.), on intègre le rendement de Faraday et l'équation (88) devient

$\dot{\xi} = \eta_{faraday} \cdot \frac{I_{cell}}{2.F}$. Au sein du modèle, ce paramètre est considéré égal à 0.9, valeur déduite d'une campagne

de mesures expérimentales. Il est à noter que cette valeur expérimentale intègre également les autres sources de pertes d'hydrogène au sein du système complet (fuites, régénération colonne de purification, etc.). Elle peut-être facilement modifiée en fonction du système considéré.

Comme présentées au sein du Chapitre 1, de nombreuses corrélations empiriques, basées ou non sur des tables thermodynamiques permettent de calculer la dépendance du potentiel réversible standard à la température [38–42,75,76,83,85,86,88]. Celle retenue au sein du présent modèle est la plus utilisée au sein de la littérature [75,76,85]. Elle est exposée au sein de l'équation (92).

$$E^0(T) = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 9,84 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (92)$$

Les paragraphes suivants permettent d'établir les équations constitutives des éléments RS du modèle BG. Ces éléments sont des éléments dissipatifs R particuliers, créateurs d'entropie [159]. Ils permettent de calculer les termes de dissipations de chaleur (création d'entropie), liés à ces différentes irréversibilités η_k ayant lieu au sein de la cellule d'électrolyse selon l'équation (93).

$$\dot{Q}_k = \eta_k \cdot J_{cell} \quad (93)$$

2.4.2.2.1.2 Surtensions d'activation

Les surtensions d'activation sont liées à la cinétique des réactions de transfert de charge électronique ayant lieu au niveau des sites actifs des électrodes [25]. En appliquant la théorie du complexe activé pour les deux demi-réactions, l'équation de Butler-Volmer peut être établie (équation (94)).

$$J_{cell} = J_k \left[\frac{C_{PE}}{C_{PS}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT_{STACK}}\right) - \frac{C_{RE}}{C_{RS}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT_{STACK}}\right) \right] \quad (94)$$

Avec C_{PE} , C_{RE} , C_{PS} and C_{RS} les différentes concentration en produits (P) et réactifs (R) respectivement à proximité des sites réactifs (E) et au sein des couches de diffusion (S), α_k et J_k respectivement le coefficient de transfert de charge et la densité de courant d'échange de la demi-réaction se produisant à l'électrode k , z le nombre d'électrons impliqués dans la demi-réaction.

On considère dans un premier temps que la diffusion des espèces n'est pas un phénomène limitant lors de la réaction électrochimique. En conséquence, les concentrations à proximité des sites actifs et celles dans la solution sont supposées égales, et les surtensions de diffusion ne sont pas considérées au sein du modèle (équation (95)). Cette hypothèse demeure valide tant que la densité de courant n'est pas trop élevée. En effet, ce phénomène apparait seulement à haute densité de courant (typiquement au-delà de 2 A.cm⁻² [6]) et la densité de courant maximale de notre système est de 0.92 A.cm⁻².

$$J_{cell} = J_k \left[\exp\left(\frac{\alpha_k \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT_{STACK}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot E_{act,k}}{RT_{STACK}}\right) \right] \quad (95)$$

La seconde hypothèse consiste à considérer les coefficients de transfert de charge égaux à 0.5. En d'autres termes, on suppose que le processus de transfert électronique de charge est symétrique. C'est une hypothèse communément admise afin d'obtenir l'équation de Butler-Volmer sous une forme réduite [38,39,44,89]. Ainsi l'équation (96) est obtenue afin de calculer les surtensions d'activation. C'est l'équation intrinsèque des éléments RS non linéaires $R_{act,ano}$ et $R_{act,cat}$. Les densités de courant d'échange pour chaque électrode sont des paramètres de calage du modèle et la température du stack est donnée par le modèle thermique du stack.

$$E_{act,k} = \frac{R.T_{STACK}}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_{cell}}{2.J_k} \right) \quad (96)$$

2.4.2.2.1.3 Surtensions ohmiques

Les surtensions ohmiques sont liées aux phénomènes de transport électronique et ionique et à la résistance non nulle des matériaux de la cellule à ces phénomènes de transport. Les différentes sources de surtensions ohmiques proviennent de l'électrolyte, des électrodes, des plaques bipolaires, des résistances de contact, etc... L'équation permettant de caractériser ces surtensions est donnée par l'élément RS R_{ohm} .

Etant donné la causalité du modèle, cet élément permet de calculer l'intensité du courant en fonction des surtensions ohmiques E_{ohm} (données par l'équation (87)) et de la résistance ohmique de la cellule R_{ohm} (équation (97)).

$$I_{cell} = \frac{E_{ohm}}{R_{ohm}} \quad (97)$$

La résistance ohmique de la cellule est composée de la résistance de la membrane PEM et d'autres contributions (équation (98)).

$$R_{ohm} = \frac{L_{PEM}}{\sigma_{PEM} \cdot A_{PEM}} + R_{others} \quad (98)$$

Avec L_{PEM} l'épaisseur de la membrane PEM, A_{PEM} sa surface et R_{others} la résistance ohmique équivalente des autres contributions de la cellule hormis celle de la membrane.

Comme exposée au chapitre 1, une corrélation empirique utilisée de nombreuses fois au sein des modèles de systèmes d'électrolyse PEM existants permet de déterminer la conductivité de la membrane PEM σ_{PEM} en fonction de la température T_{cell} et de son taux d'humidité λ (équation (99)) [40–42,44,76,83,90,91,46,92]. Les autres contributions ohmiques sont agrégées au sein d'une seule et unique résistance R_{others} , qui est un paramètre de calage du modèle électrochimique. Le taux d'humidité de la membrane est considéré comme constant et fixé à une valeur de 16 (usuellement compris entre 14 et 21) [71].

$$\sigma_{PEM} = (0.5139.\lambda - 0.326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (99)$$

Finalement l'équation globale de la courbe de polarisation du stack d'électrolyse ainsi obtenue est exposée au sein de l'équation (100).

$$E_{cell} = E_{rev}^0 + \frac{R.T_{STACK}}{2.F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) + \frac{R.T_{STACK}}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_{cell}}{2.J_{ano}} \right) + \frac{R.T_{STACK}}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J_{cell}}{2.J_{cat}} \right) + \left(\frac{L_{PEM}}{\sigma_{PEM} \cdot A_{PEM}} + R_{others} \right) I_{cell} \quad (100)$$

2.4.2.2.2 Modèle thermochimique

Le modèle thermochimique du stack est présenté au sein de la Figure 2-6.

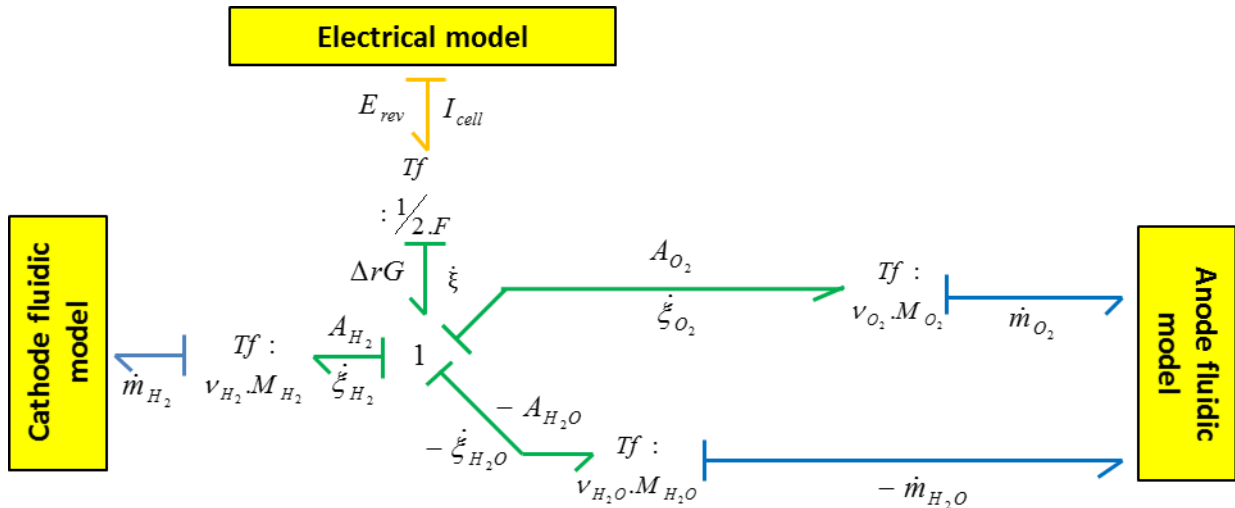


Figure 2-6 : Modèle thermochimique de la cellule d'électrolyse

Les éléments transformateurs TF du modèle thermochimique permettent de calculer les débits massiques des espèces produites et consommées par la réaction (équation (101)). Finalement, le modèle global thermo-électrochimique du stack est présenté au sein de la Figure 2-7.

$$\dot{m}_i = \nu_i \cdot M_i \cdot \dot{\xi}_i = \nu_i \cdot M_i \cdot \frac{I_{cell}}{2.F} \quad (101)$$

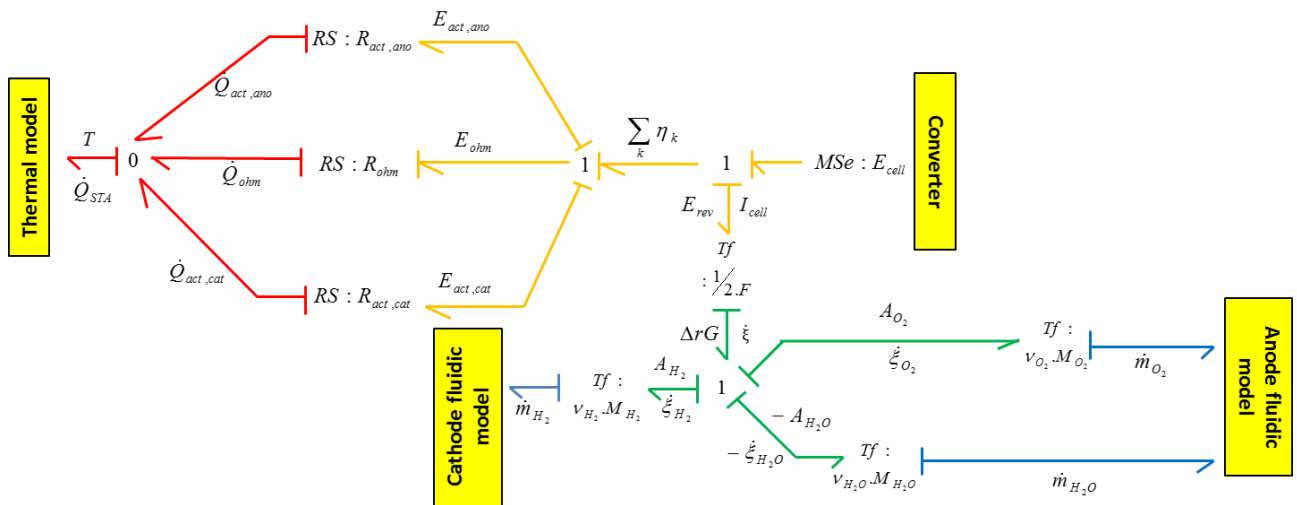


Figure 2-7 : Modèle global thermo-électrochimique de la cellule d'électrolyse en Bond Graph

2.4.2.2.3 Modèle thermique

L'augmentation de la température du stack permet de diminuer la valeur du potentiel réversible. De plus, les phénomènes d'activation, de transport ionique et électronique et de transfert de matière sont des phénomènes thermo activés. En conséquence, l'augmentation de la température permet de diminuer la tension de cellule [55,47]. Afin de capter cette influence sur le comportement thermochimique du stack et donc sur son efficacité, un modèle thermique a été développé et couplé au modèle électrochimique (Figure 2-7 et Figure 2-9).

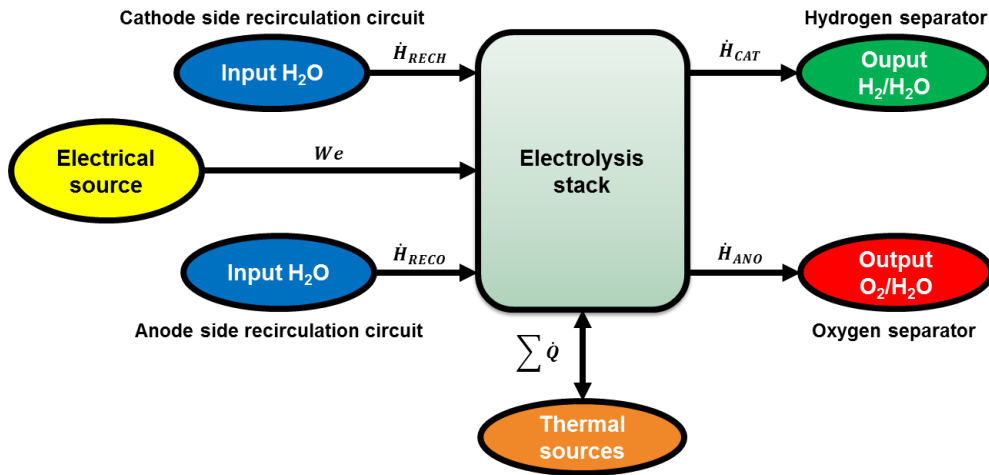


Figure 2-8: Différents échanges d'énergie entre le stack et son environnement

En accord avec les hypothèses générales, ce modèle thermique est à paramètres localisés. Une seule capacité thermique, supposée constante, est considérée pour le stack. En conséquence, la température du stack est supposée homogène. Par ailleurs, on considère que l'évaporation de l'eau au sein du stack possède un impact négligeable sur l'évolution de sa température. Etant donné les différents échanges d'énergie entre le stack d'électrolyse et son environnement (Figure 2-8), le modèle Bond Graph ainsi obtenu est représenté au sein de la Figure 2-9.

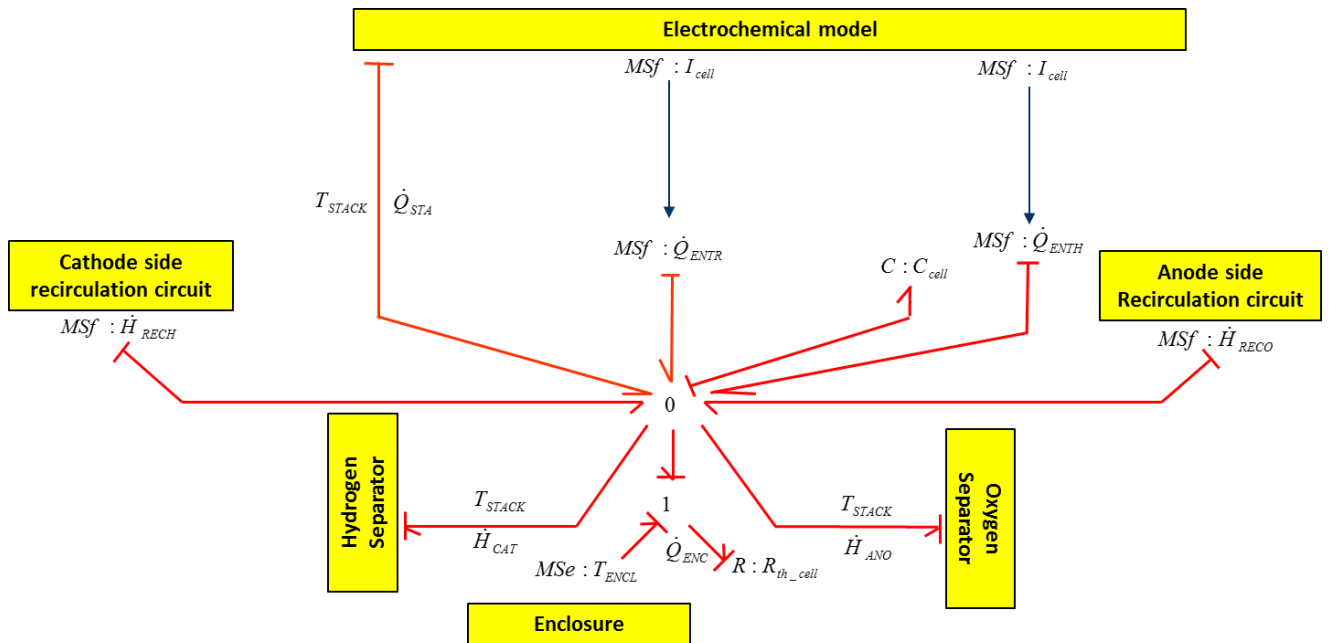


Figure 2-9 : Modèle thermique d'une cellule d'électrolyse PEM en Bond Graph

Les équations constitutives de la jonction « 0 » et l'élément C, associé à la causalité intégrale de ce dernier permet l'écriture de l'équation (102).

$$T_{STACK} = \frac{1}{C_p} \int (H_{RECH} + \dot{H}_{RECO} - \dot{H}_{CAT} - \dot{H}_{ANO} + \dot{Q}_{STA} + \dot{Q}_{ENTH} + \dot{Q}_{ENTR} - \dot{Q}_{ENC}) dt \quad (102)$$

Les flux d'enthalpies liés aux entrées et sortie de matière à la fois côté anode et côté cathode (\dot{H}_{RECH} , \dot{H}_{RECO} , \dot{H}_{CAT} and \dot{H}_{ANO}) dépendent des différents flux molaires \dot{n}_i et de l'enthalpie molaire H_i des différentes espèces impliquées (équation (103)).

$$\begin{aligned} \dot{H}_{RECH} + \dot{H}_{RECO} - \dot{H}_{CAT} - \dot{H}_{ANO} = & \dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot H_{H_2O}^{RECH} + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot H_{H_2O}^{RECO} \\ & - \dot{n}_{H_2O}^{CAT} \cdot H_{H_2O}^{CAT} - \dot{n}_{H_2}^{CAT} \cdot H_{H_2}^{CAT} - \dot{n}_{O_2}^{CAT} \cdot H_{O_2}^{CAT} - \dot{n}_{H_2O}^{ANO} \cdot H_{H_2O}^{ANO} - \dot{n}_{H_2}^{ANO} \cdot H_{H_2}^{ANO} - \dot{n}_{O_2}^{ANO} \cdot H_{O_2}^{ANO} \end{aligned} \quad (103)$$

Pour chaque espèce i , l'enthalpie molaire dépend de la température et de la capacité thermique de l'espèce en question (équation (104)).

$$H_i = H_i^0 + C_{p_i} \cdot T_i \quad (104)$$

En considérant que les températures de sortie du stack, à la fois côté anode et côté cathode, sont toutes deux égales à la température du stack, l'écriture des bilans de matières en stationnaire permet de faire apparaître l'enthalpie standard de réaction (équations (105) et (106)).

$$\begin{aligned} \dot{H}_{RECH} + \dot{H}_{RECO} - \dot{H}_{CAT} - \dot{H}_{ANO} = & \dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECH} - T_{STACK}) + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECO} - T_{STACK}) \\ & - \frac{I}{2 \cdot F} \cdot (H_{H_2} + 0.5H_{O_2} - H_{H_2O}) \end{aligned} \quad (105)$$

$$\begin{aligned} \dot{H}_{RECH} + \dot{H}_{RECO} - \dot{H}_{CAT} - \dot{H}_{ANO} = & \dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECH} - T_{STACK}) + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECO} - T_{STACK}) \\ & - \frac{I}{2 \cdot F} \cdot \Delta_r H \end{aligned} \quad (106)$$

Le terme de production de chaleur lié aux phénomènes irréversibles se produisant au sein du stack \dot{Q}_{STA} est déduit des éléments RS du modèle BG électrochimique (équations (107), (108) et (109)).

$$\dot{Q}_{STA} = \dot{Q}_{ohm} + \dot{Q}_{act,ano} + \dot{Q}_{act,cat} \quad (107)$$

$$\dot{Q}_{STA} = E_{ohm} \cdot I_{cell} + E_{act,ano} \cdot I_{cell} + E_{act,cat} \cdot I_{cell} \quad (108)$$

$$\dot{Q}_{STA} = (E_{cell} - E_{rev}) \cdot I_{cell} \quad (109)$$

Deux éléments sources de flux modulées représentant des sources de flux de chaleur sont intégrées afin de représenter : (i) l'énergie thermique transportée par les différentes espèces consommées et produites durant la réaction et (ii) la nature endothermique de la réaction. Le terme \dot{Q}_{ENTH} permet de prendre en compte l'énergie transportée par l'eau consommée par la réaction d'une part, et l'hydrogène et l'oxygène produit d'autre part. Il est obtenu en écrivant les différents flux d'enthalpies des espèces impliquées dans la réaction. Il est représenté en Bond Graph par une source de flux modulée par le courant électrique de la cellule (équations (110), (111) et (112)).

$$\dot{Q}_{ENTH} = \dot{n}_{H_2} \cdot \Delta H_{H_2} + \dot{n}_{O_2} \cdot \Delta H_{O_2} - \dot{n}_{H_2O} \cdot \Delta H_{H_2O} \quad (110)$$

$$\dot{Q}_{ENTH} = \frac{I_{cell}}{2 \cdot F} (\Delta H_{H_2} + 0.5 \Delta H_{O_2} - \Delta H_{H_2O}) \quad (111)$$

$$\dot{Q}_{ENTH} = \frac{I_{cell}}{2 \cdot F} \cdot \Delta_r H \quad (112)$$

L'énergie thermique échangée au sein du stack durant la réaction électrochimique, c'est-à-dire la chaleur entropique réversible, est représentée par une source de flux \dot{Q}_{ENTR} . Cette source est modulée par le courant électrique de la cellule. Ce terme permet de prendre en

compte le caractère endothermique de la réaction d'électrolyse de l'eau (équations (113), (114) et (115)).

$$\dot{Q}_{ENTR} = \dot{n}_{H_2O} \Delta S_{H_2O} - \dot{n}_{H_2} \Delta S_{H_2} - \dot{n}_{O_2} \Delta S_{O_2} + \dot{n}_{H_2O} \Delta S_{H_2O} \quad (113)$$

$$\dot{Q}_{ENTR} = \frac{I_{cell}}{2.F} (\Delta S_{H_2O} - \Delta S_{H_2} - 0.5 \Delta S_{O_2}) \quad (114)$$

$$\dot{Q}_{ENTR} = -\frac{I_{cell}}{2.F} \Delta rS \quad (115)$$

L'équation constitutive de l'élément R au sein du modèle thermique permet de calculer les pertes thermiques \dot{Q}_{ATM} du stack vers l'enceinte du système d'électrolyse (équation (116)).

$$\dot{Q}_{ATM} = \frac{T_{STACK} - T_{ENCL}}{R_{th_cell}} \quad (116)$$

Avec T_{ENCL} la température de l'enceinte et R_{th_cell} la résistance thermique du stack vers l'enceinte. En recombinaison des équations (102), (106), (109), (112), (115) et (116) le bilan thermique suivant est obtenu (équations (117), (118) et (119)).

$$T_{STACK} = \frac{1}{C_p} \int \left(\dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECH} - T_{STACK}) + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECO} - T_{STACK}) - \frac{I}{2.F} \cdot \Delta rH + (E_{cell} - E_{rev}) \cdot I + \frac{I}{2.F} \cdot \Delta rH - \frac{I}{2.F} T_{STACK} \cdot \Delta rS - \frac{T_{STACK} - T_{ENCL}}{R_{th_cell}} \right) dt \quad (117)$$

$$T_{STACK} = \frac{1}{C_p} \int \left(\dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECH} - T_{STACK}) + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECO} - T_{STACK}) + I \cdot \left(E_{cell} - \frac{\Delta rG + T \cdot \Delta rS}{2.F} \right) - \frac{T_{STACK} - T_{ENCL}}{R_{th_cell}} \right) dt \quad (118)$$

$$T_{STACK} = \frac{1}{C_p} \int \left(\dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECH} - T_{STACK}) + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECO} - T_{STACK}) + I \cdot \left(E_{cell} - \frac{\Delta rH}{2.F} \right) - \frac{T_{STACK} - T_{ENCL}}{R_{th_cell}} \right) dt \quad (119)$$

Au sein de l'équation (120), la tension thermoneutre E_m apparaît.

$$E_m = \frac{\Delta rH}{2.F} \quad (120)$$

Finalement, l'équation (121) est obtenue. Cette équation, tirée du modèle Bond Graph présenté au sein de la Figure 2-9 possède la même forme que les bilans thermiques relevés dans la littérature [49,68,75,91,92] et présentés au sein du Chapitre 1. La capacité thermique du stack et son coefficient de transfert de chaleur sont des paramètres de calage du modèle et seront déterminés au sein de la partie validation du modèle de ce présent chapitre.

$$T_{STACK} = \frac{1}{C_p} \int \left(\dot{n}_{H_2O}^{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECH} - T_{STACK}) + \dot{n}_{H_2O}^{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot (T_{RECO} - T_{STACK}) + I \cdot (E_{cell} - E_m) - \frac{T_{STACK} - T_{ENCL}}{R_{th_cell}} \right) dt \quad (121)$$

2.4.2.2.4 Modèle fluidique et de transfert de matière

Les phénomènes fluidiques et de transfert de matière en cœur de cellule ne peuvent être ignorés de par leurs impacts sur l'efficacité de la cellule et le comportement global du système. En conséquence, un modèle permettant de représenter ces phénomènes en cœur de cellule a été développé puis couplé aux modèles électrochimique et thermique présentés ci-dessus. Pour cela, les hypothèses suivantes ont été retenues.

Trois sous-systèmes sont considérés pour représenter le cœur de cellule : le compartiment anode, le compartiment cathode et la membrane. On ne considère aucune accumulation fluide au sein de ces sous-systèmes. De ce fait, les gaz produits sont supposés être continuent, instantanément évacués de manière homogène des sites actifs des électrodes vers les canaux de plaques distributrices, et de ces canaux vers les sorties du stack. Ainsi, les phénomènes de transfert de matière considérés au sein de ce modèle sont uniquement ceux à travers la membrane PEM : (i) le transfert de l'eau par électroosmose de l'anode vers la cathode et par diffusion de la cathode vers l'anode ; (ii) la perméation de l'hydrogène et de l'oxygène respectivement de la cathode vers l'anode et de l'anode vers la cathode. Le modèle BG fluide du stack issu de ces différentes hypothèses est exposé au sein de la Figure 2-10.

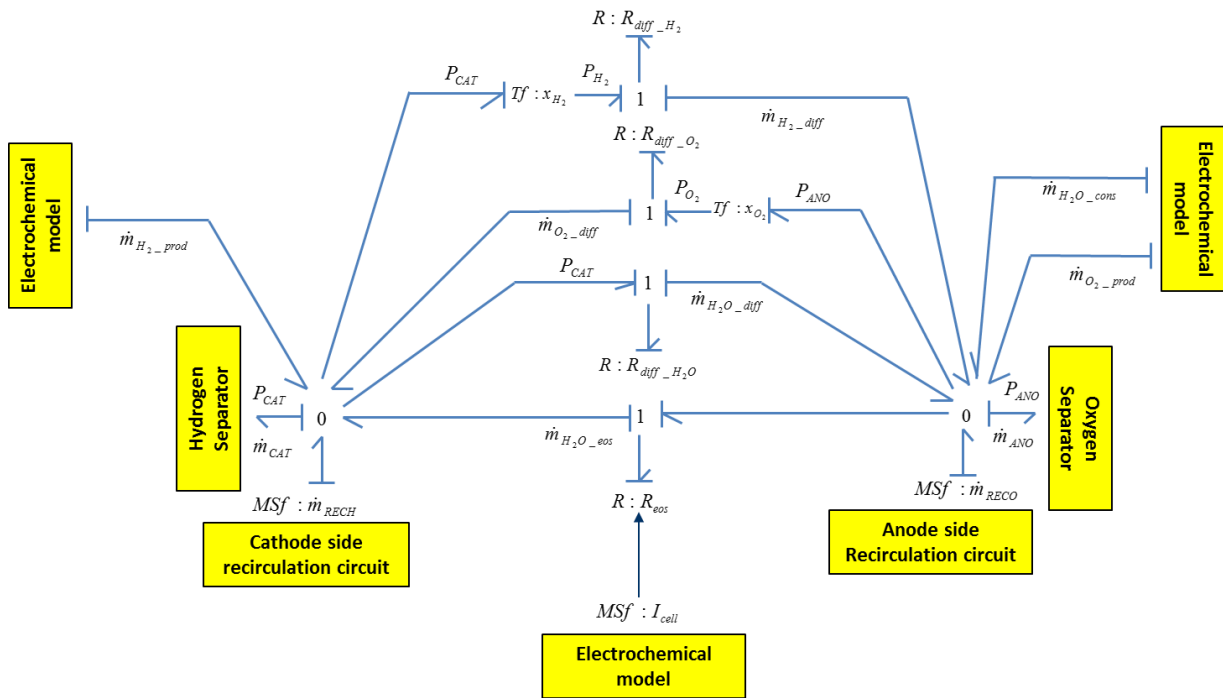


Figure 2-10 : Modèle fluide de la cellule d'électrolyse en Bond Graph

L'équation constitutive des jonctions 0 permet d'en déduire les équations (122) et (123).

$$\dot{m}_{CAT} = \dot{m}_{RECH} + \dot{m}_{H_2_prod} + \dot{m}_{O_2_diff} + \dot{m}_{H_2O_eos} - \dot{m}_{H_2_diff} - \dot{m}_{H_2O_diff} \quad (122)$$

$$\dot{m}_{ANO} = \dot{m}_{RECO} + \dot{m}_{O_2_prod} + \dot{m}_{H_2_diff} + \dot{m}_{H_2O_diff} - \dot{m}_{H_2O_cons} - \dot{m}_{O_2_diff} - \dot{m}_{H_2O_eos} \quad (123)$$

Avec \dot{m}_{i_diff} le flux de diffusion de l'espèce i à travers la membrane échangeuse de proton, \dot{m}_{i_prod} le flux de production d'hydrogène et d'oxygène, $\dot{m}_{H_2O_cons}$ le débit d'eau consommé par la réaction et $\dot{m}_{H_2O_eos}$ le flux d'électroosmose.

Comme démontré précédemment, les termes de production et de consommation sont déduits directement du modèle BG électrochimique du stack (i.e. la loi de Faraday, équation (124)).

$$\dot{m}_i = \nu_i \frac{I_{cell}}{2.F} M_i \quad (124)$$

Avec I_{cell} l'intensité du courant du stack et M_i la masse molaire de l'espèce i .

Les termes de diffusion \dot{m}_{i_diff} pour chaque espèce i sont déduits des éléments résistifs du modèle BG : ils sont proportionnels à la différence de pression partielle entre les deux côtés de la membrane PEM ΔP_i [120] (équation (125)).

$$\dot{m}_{i_diff} = \frac{\Delta P_i}{R_{i_diff}} \quad (125)$$

Comme mentionné au chapitre précédent, ces flux de perméation proviennent de la solubilité et de la diffusivité non nulles de ces gaz dans l'eau et dans la membrane PEM. Ainsi, le coefficient R_{i_diff} utilisé au sein de l'équation (125) dépend des constantes d'Henry H_i pour chaque espèce i , des coefficients de diffusion D_i pour chaque espèce i et de l'épaisseur de la membrane PEM L [120] (équation (126)).

$$R_{i_diff} = \frac{H_i}{D_i} \cdot L \quad (126)$$

Il existe de très nombreuses corrélations empiriques pour obtenir les valeurs des différentes constantes de Henry et les coefficients de diffusion [120–129]. Celles utilisées au sein du modèle sont celles tirées du modèle développé par Chandesris et al. [71] (Tableau 2-5).

	Oxygène	Hydrogène
Diffusivité (m².s⁻¹)	$4,2 \cdot 10^{-6} \exp(-18380/RT)$	$4,1 \cdot 10^{-7} \exp(-2602/T)$
Constante de Henry (mol⁻¹.Pa.m³)	$\frac{1}{1,62 \cdot 10^{-6} \exp(603/T)}$	$\lambda \cdot M_{H_2O} \cdot 1,09 \cdot 10^{-5} \exp(77/T)$

Tableau 2-5 : Paramètres de perméation des gaz utilisés au sein du modèle

Dans la réalité, une partie de l'hydrogène et de l'oxygène migrant à travers la membrane sont respectivement ré-oxdé et re-réduit en partie. La part des gaz de perméation se retrouvant effectivement en sortie de stack dépend non seulement de la conception de l'assemblage membrane-électrode (notamment à travers intégration de catalyseurs permettant de favoriser ces réactions de ré-oxdation et re-réduction¹³) mais également des conditions opératoires [72]. Au sein de ce modèle, faute de pouvoir connaître précisément la part de l'hydrogène et de l'oxygène étant respectivement ré-oxdé et re-réduit¹⁴, on considère que l'intégralité des flux de perméation se retrouve à la sortie du stack.

Finalement, le flux d'électroosmose provient des molécules d'eau entraînées par les protons migrant de l'anode vers la cathode à travers la membrane. Ce flux d'électroosmose ne dépend pas de l'épaisseur de la membrane et semble être le phénomène prédominant quant au transfert de l'eau à travers la membrane. Ce flux dépend de l'intensité du courant et du nombre de molécules d'eau entraînées par les protons (équation (127)). Ce dernier est appelé le

¹³ Les constructeurs peuvent intégrer à leur assemblage membrane-électrode des petites quantités de catalyseurs spécifiques afin de favoriser ces réactions de ré-oxdation de l'hydrogène et de re-réduction de l'oxygène et de s'affranchir en partie des problématiques liées au risque ATEX et à la pureté de l'hydrogène [120,126]. Cette amélioration de la pureté des gaz en sortie de stack se fait au détriment de l'efficacité de conversion électrochimique puisque plus d'électrons transitant au sein de la cellule sont donc « consommés » dans ces réactions de re-réduction et ré-oxdation.

¹⁴ Dans les modèles existants, cette part est fixée de manière arbitraire selon les objectifs de modélisation associés [70,91,170] : caractérisation des pertes d'efficacité du stack liées à la perméation des gaz, optimisation de l'épaisseur de la membrane, etc.

coefficient d'électrosmose n_{eos} et les valeurs trouvées dans la littérature pour ce coefficient varient de 0.27 [83] à 5 [90]. Au sein du modèle, de par l'impossibilité de déterminer expérimentalement sa valeur, cette dernière est fixée arbitrairement à 2.

$$\dot{m}_{H_2O_eos} = n_{eos} \frac{I}{2.F} M_{H_2O} \quad (127)$$

2.4.2.2.5 Modèle Bond Graph complet du stack d'électrolyse

Le modèle BG complet du stack est représenté au sein de la Figure 2-11. Même si ils sont intégrés au sein du modèle, les transferts de matière à travers la membrane PEM ne sont pas représentés au sein de cette figure pour des raisons de lisibilité. Une fois que le modèle BG du stack est établi, la même démarche de modélisation est appliquée pour chacun des composants identifiés sur le Bond Graph a mots (Figure 2-4) : convertisseur, séparateurs, circuits de recirculation, circuit de froid, unités de purification des gaz, vannes, etc.

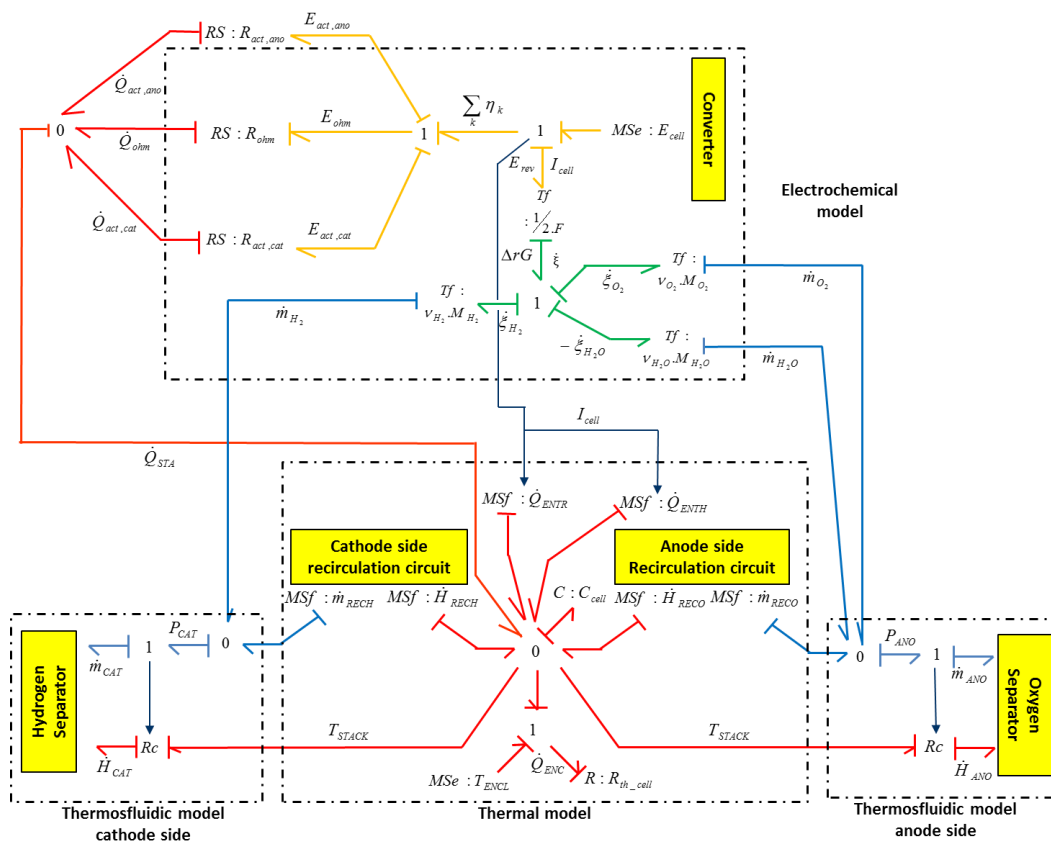


Figure 2-11 : Modèle Bond Graph simplifié de la cellule d'électrolyse PEM

2.4.2.3 Convertisseur

Le convertisseur a pour rôle : (i) d'adapter le courant d'entrée en fonction des caractéristiques courant-tension du stack, (ii) de réguler la tension du stack afin de contrôler son point de fonctionnement. En première approche, des modèles dynamiques de convertisseurs ont été développés (cf. annexe de ce chapitre). Néanmoins, étant donné les temps caractéristiques des phénomènes électriques au sein d'un convertisseur (temps de réponse inférieur à 0.1 seconde [117]), dans une seconde approche, ces derniers sont considérés comme instantanés. Par conséquent, le modèle de convertisseur ne fait pas appel à des éléments de stockage d'énergie mais uniquement à un élément de transformation représentant la

conversion de puissance et un élément résistif afin de prendre en compte son rendement électrique, différent de 1 (Figure 2-12).

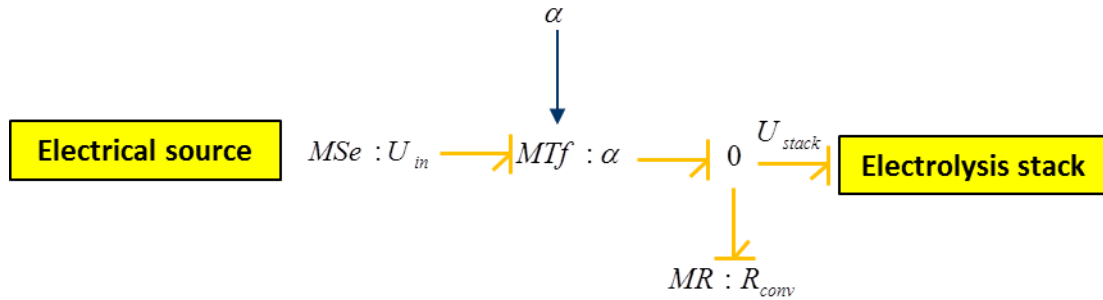


Figure 2-12 : Modèle Bond Graph du convertisseur

Les équations constitutives de ces modèles sont les suivantes (équations (128), (129) et (130)).

$$U_{stack} = \alpha U_{in} \quad (128)$$

$$P_{in} = P_{stack} + P_{conv} \quad (129)$$

$$P_{conv} = P_{in} \cdot (1 - \eta_{conv}) \quad (130)$$

Avec U_{in} la tension d'entrée du convertisseur, α le coefficient de transformation du convertisseur, P_{in} la puissance en entrée du convertisseur, P_{stack} la puissance du stack, P_{conv} les pertes électriques du convertisseur, et η_{conv} le rendement du convertisseur.

Le rendement électrique du convertisseur est donné par les équations (131), (132) et (133). Cette description du rendement d'un convertisseur sur toute sa plage de fonctionnement est tiré de [171], ce modèle de convertisseur ayant été repris dans des modèles de système d'électrolyse [13,14] (tel que présenté au sein de la section 1.4.2.2.1.1.).

$$\eta = \frac{P_s / P_{nom}}{\frac{P_s}{P_{nom}} + n_0 + m \cdot \left(\frac{P_s}{P_{nom}} \right)^2} \quad (131)$$

$$n_0 = \frac{10 / \eta_{10} + 1 / \eta_{100} - 9}{99} \quad (132)$$

$$m = \frac{1}{\eta_{10}} - n_0 - 1 \quad (133)$$

Avec P_s la puissance de sortie du convertisseur modélisé, P_{nom} sa puissance nominale, η_{100} son efficacité à la puissance nominale, η_{10} son efficacité à 10% de sa puissance nominale et m et n_0 des paramètres dépendant des caractéristiques du convertisseur évoquées ci-dessus.

2.4.2.4 Séparateurs

Les séparateurs ont pour rôle de séparer les phases gaz et liquide obtenues mélangées en sortie du stack. Pour chaque stack, il y a deux séparateurs, un pour chaque gaz produit. Les hypothèses prises dans le cadre de la modélisation de ces composants sont les suivantes.

Les séparateurs sont assimilés à des réservoirs parfaitement cylindriques afin de pouvoir calculer facilement leurs niveaux d'eau. En accord avec les hypothèses générales, une seule capacité thermique est considérée. Sa valeur n'est pas considérée constante mais dépend du niveau d'eau dans les séparateurs. En revanche sa valeur ne dépend pas des bilans de masses réalisés sur les gaz du fait que la contribution négligeable des gaz à la capacité thermique globale des séparateurs. Finalement, le coefficient d'échange de chaleur avec l'extérieur est considéré constant, peu importe le niveau de l'eau ou la pression partielle des gaz. Les modèles Bond Graph ainsi obtenus sont exposés au sein de la Figure 2-13 et de la Figure 2-14. Bien que les équations des modèles des deux séparateurs soient obtenues et présentées, la démarche d'obtention de ces celles-ci est seulement décrite pour le séparateur oxygène (car ces démarches sont sensiblement les mêmes).

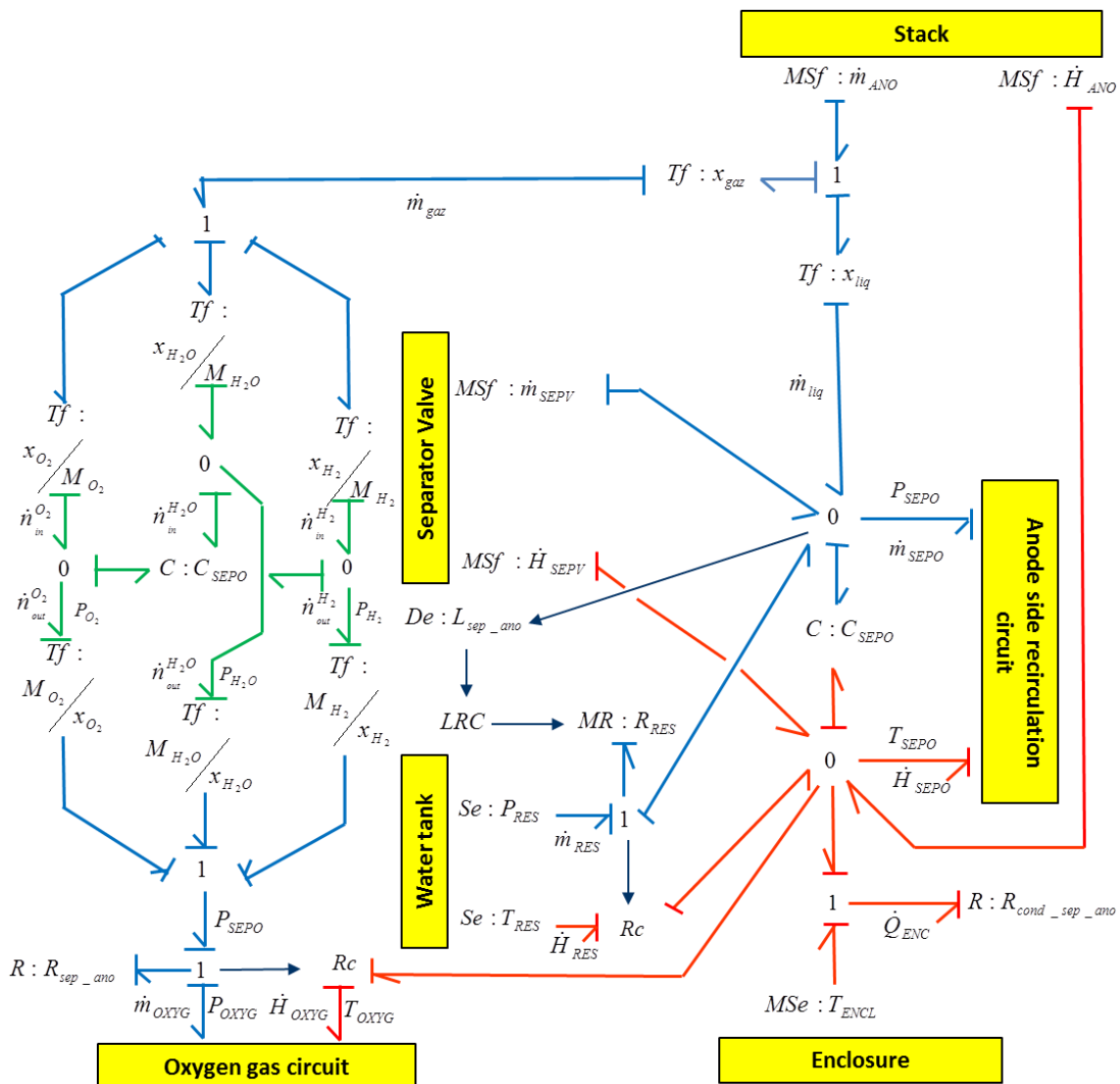


Figure 2-13: Modèle Bond Graph du séparateur oxygène

2.4.2.4.1 Partie fluide

Les éléments de transformation TF avec le module x_{liq} et x_{gaz} utilisés au sein de ce modèle ne conservent pas la puissance. En effet, ils sont utilisés comme un artifice mathématique

pour calculer les différents débits massiques en fonction des fractions massiques, comme indiqués par les équations (134), (135), (136) et (137).

$$\dot{m}_{liq} = \dot{m}_{ano} \cdot x_{liq} \quad (134)$$

$$\dot{m}_{gaz} = \dot{m}_{ano} \cdot x_{gaz} \quad (135)$$

$$\dot{m}_{ano} = \dot{m}_{liq} + \dot{m}_{gaz} \quad (136)$$

$$P_{ano} = P_{liq} = P_{gaz} \quad (137)$$

Les équations constitutives de la jonction « 0 », de l'élément capacitif C associées à la causalité intégrale de ce dernier permettent l'écriture de l'équation (138).

$$P_{SEPO} = \frac{1}{C_{SEPO}^{hy}} \int (\dot{m}_{liq} + \dot{m}_{SEPV} + \dot{m}_{RES} - \dot{m}_{SEPO}) dt \quad (138)$$

Avec \dot{m}_{SEPO} le débit d'eau de sortie du séparateur, \dot{m}_{SEPV} le débit d'eau provenant du séparateur hydrogène et \dot{m}_{RES} le débit d'eau provenant du réservoir d'eau.

La capacité hydraulique C_{SEPO}^{hy} est exprimée au sein de l'équation (139).

$$C_{SEPO}^{hy} = \frac{A_{SEPO}}{g} \quad (139)$$

Avec A_{SEPO} la section du séparateur et g la constante gravitationnelle.

De plus, la pression d'eau est proportionnelle au niveau dans le séparateur L_{SEPO} , à la section du séparateur et à la masse volumique de l'eau ρ_{H_2O} (équation (140)). Ainsi, les équations (141) et (142) sont obtenues.

$$P_{SEPO} = \rho_{H_2O} \cdot g \cdot L_{SEPO} \quad (140)$$

$$\rho_{H_2O} \cdot g \cdot L_{SEPO} = \frac{g}{A_{SEPO}} \int (x_{liq} \cdot \dot{m}_{ano} + \dot{m}_{SEPV} + \dot{m}_{RES} - \dot{m}_{SEPO}) dt \quad (141)$$

$$L_{SEPO} = \frac{1}{A_{SEPO} \cdot \rho_{H_2O}} \int (x_{liq} \cdot \dot{m}_{ano} + \dot{m}_{SEPV} + \dot{m}_{RES} - \dot{m}_{SEPO}) dt \quad (142)$$

Les débits d'eau \dot{m}_{ano} , \dot{m}_{SEPO} and \dot{m}_{SEPV} sont respectivement issus du modèle du stack, du modèle du circuit de recirculation côté anode, et du modèle de la vanne séparateur. Le débit d'eau issu du réservoir d'eau est lui calculée grâce à l'équation constitutive de l'élément résistif R_{RES} (équation (143)). Cet élément représente la vanne du réservoir d'eau, cette dernière étant contrôlée par le niveau d'eau au sein du séparateur oxygène [172].

$$\dot{m}_{RES} = \frac{\sqrt{P_{RES} - P_{SEPO}}}{R_{RES}} \quad (143)$$

En recombinaison les équations (142) et (143), l'équation (144) est obtenue.

$$L_{SEPO} = \frac{1}{A_{SEPO} \cdot \rho_{H_2O}} \int \left(x_{liq} \cdot \dot{m}_{ano} + \dot{m}_{SEPV} + \frac{\sqrt{P_{RES} - P_{SEPO}}}{R_{RES}} - \dot{m}_{SEPO} \right) dt \quad (144)$$

2.4.2.4.2 Bilans de matière

De la même manière que pour le domaine fluide, les équations constitutives des jonctions « 0 », de l'élément capacitif C et de l'élément résistif R, associées à la causalité intégrale de l'élément C permettent l'écriture de l'équation (145).

$$P_{SEPO}^i = \int \frac{1}{C_{SEPO}^{chem}} \left(\dot{m}_{ANO} \cdot x_{gas} \cdot x_i - x_i \frac{\sqrt{P_{SEPO} - P_{OXYG}}}{R_{sep_ano}} \right) dt \quad (145)$$

Avec x_i la fraction massique du gaz i , x_{gas} la fraction massique des gaz dans le mélange diphasique en sortie de stack côté anode, R_{sep_ano} la résistance pneumatique du séparateur oxygène et P_{OXYG} la pression du circuit d'oxygène.

En supposant que tous les gaz et mélanges de gaz ont le comportement de gaz parfaits, l'expression de la capacité pneumatique est exprimée au sein de l'équation (146).

$$C_{SEPO}^{chem} = \frac{M_i \cdot V_{gas}}{R \cdot T_{SEPO}} \quad (146)$$

Le volume disponible pour les gaz V_{gas} est calculé à partir du niveau d'eau au sein du séparateur (équation (147)). L'équation (148) est alors obtenue.

$$V_{gas} = V_{SEPO} - L_{SEPO} \cdot A_{SEPO} \quad (147)$$

$$P_{SEPO}^i = \int \frac{R \cdot T_{SEPO}}{M_i \cdot (V_{SEPO} - L_{SEPO} \cdot A_{SEPO})} \left(\dot{m}_{ANO} \cdot x_{gas} \cdot x_i - x_i \frac{\sqrt{P_{SEPO} - P_{OXYG}}}{R_{sep_ano}} \right) dt \quad (148)$$

$$P_{SEPO} = \sum_i P_{SEPO}^i \quad (149)$$

2.4.2.4.3 Partie thermique

Les équations constitutives de la jonction 0 et de l'élément C, associé à la causalité intégrale de ce dernier permet l'écriture de l'équation (150).

$$T_{SEPO} = \frac{1}{C_{SEPO}^{th}} \int (\dot{H}_{SEPV} + \dot{H}_{ANO} + \dot{H}_{RES} - \dot{H}_{SEPO} - \dot{H}_{OXYG} - \dot{Q}_{ENC}) dt \quad (150)$$

Avec le flux d'enthalpie provenant de la vanne séparateur \dot{H}_{SEPV} , le flux d'enthalpie provenant de l'anode \dot{H}_{ANO} , le flux d'enthalpie lié au débit d'eau sortant du séparateur \dot{H}_{SEPO} respectivement donnés par le modèle de la vanne séparateur, le modèle du stack et le modèle du circuit de recirculation côté anode.

L'expression du flux d'enthalpie provenant du réservoir d'eau purifiée, \dot{H}_{RES} , l'enthalpie liée à la sortie des gaz du séparateur \dot{H}_{OXYG} sont respectivement calculés par les équations (151) et (152), issues des éléments de couplage Rc liant l'énergie enthalpique à l'énergie hydraulique [159,172].

$$\dot{H}_{RES} = \dot{m}_{RES} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot T_{RES} \quad (151)$$

$$\dot{H}_{OXYG} = \dot{m}_{OXYG} \cdot T_{OXYG} \cdot \sum_i x_i \cdot C_{p_i} \quad (152)$$

Avec T_{RES} la température du réservoir d'eau, considérée égale à la température extérieure, et T_{OXYG} la température de sortie des gaz considérée égale à la température du séparateur.

Les pertes thermiques du séparateur oxygène vers l'enceinte de conditionnement du système \dot{Q}_{ENC} sont représentés par l'élément résistif $R_{cond_sep_cat}$ dont l'équation constitutive est l'équation (153).

$$\dot{Q}_{ENC} = \frac{T_{SEPO} - T_{ENCL}}{R_{cond_sep_ano}} \quad (153)$$

Avec $R_{cond_sep_ano}$ la résistance thermique du séparateur oxygène et T_{ENCL} la température de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse, donnée par le modèle thermique de cette enceinte.

En recombinant les équations (150), (151), (152) et (153), l'équation (154) est obtenue.

$$T_{SEPO} = \frac{1}{C_{SEPO}^{th}} \int \left(\frac{\dot{H}_{SEPV} + \dot{H}_{ANO} - \dot{H}_{SEPO} + \dot{m}_{RES} \cdot C_{P_{H_2O}} \cdot T_{RES}}{-\frac{\sqrt{P_{SEPO} - P_{OXYG}}}{R_{sep_ano}} \cdot T_{SEPO} \cdot \sum_i x_i \cdot C_{P_i} - \frac{T_{SEPO} - T_{ENCL}}{R_{cond_sep_ano}}} \right) dt \quad (154)$$

La même procédure est réalisée pour la modélisation du séparateur hydrogène. Les équations (155), (156), (157) et (158) sont ainsi déduites du modèle BG exposé au sein de la Figure 2-14.

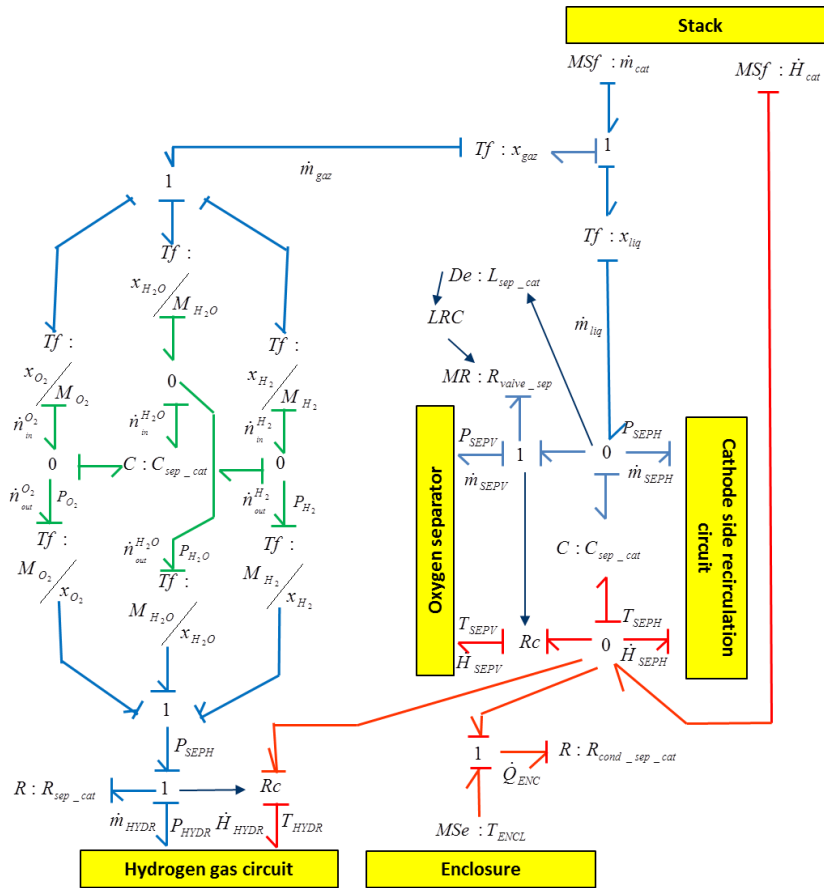


Figure 2-14 : Modèle Bond Graph du séparateur hydrogène

$$L_{SEPH} = \frac{1}{\rho_{H_2O} \cdot A_{SEPH}} \int \left(\dot{m}_{CAT} \cdot x_{liq} - \frac{\sqrt{P_{SEPH} - P_{SEPO}}}{R_{valve_sep}} - \dot{m}_{SEPH} \right) dt \quad (155)$$

$$P_{SEPH}^i = \int \frac{R \cdot T_{SEPH}}{M_i \cdot (V_{SEPH} - L_{SEPH} \cdot A_{SEPH})} \left(\dot{m}_{CAT} \cdot x_{gas} \cdot x_i - x_i \frac{\sqrt{P_{SEPH} - P_{HYDR}}}{R_{sep_cat}} \right) dt \quad (156)$$

$$P_{SEPH} = \sum_i P_{SEPH}^i \quad (157)$$

$$T_{SEPH} = \frac{1}{C_{SEPH}^{th}} \int \left(\frac{\dot{H}_{CAT} - \dot{H}_{SEPH} - \frac{\sqrt{P_{SEPH} - P_{SEPO}}}{R_{valve_sep}} \cdot C_{P_{H_2O}} \cdot T_{SEPH} - \frac{\sqrt{P_{SEPH} - P_{HYDR}}}{R_{sep_cat}} \cdot T_{SEPH} \cdot \sum_i x_i \cdot C_{P_i} - \frac{T_{SEPH} - T_{ENCL}}{R_{cond_sep_cat}}}{dt} \right) dt \quad (158)$$

Avec A_{SEPH} la section du séparateur hydrogène, V_{SEPH} son volume, R_{sep_cat} sa résistance pneumatique, $R_{cond_sep_cat}$ sa résistance thermique, R_{valve_sep} la résistance hydraulique de la vanne séparateur, cette dernière étant contrôlée par le niveau d'eau dans le séparateur hydrogène, \dot{m}_{CAT} and \dot{H}_{CAT} respectivement le débit massique et le flux d'enthalpie provenant du stack côté cathode, et donnés par le modèle de stack, \dot{m}_{SEPH} and \dot{H}_{SEPH} respectivement le débit d'eau de sortie et le flux enthalpie correspondant, donnés par le modèle du circuit de recirculation côté cathode, P_{HYDR} la pression d'hydrogène au sein du circuit de purification, donné par le modèle de l'unité de purification et T_{ENCL} la température de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse, donné par le modèle thermique de cette enceinte.

2.4.2.5 Circuits de recirculation et circuit de refroidissement

Les circuits de recirculation permettent d'alimenter le stack en eau. Du côté anode, un échangeur thermique, accompagné d'un circuit de refroidissement, sont intégrés afin de réguler la température du stack. Afin de modéliser ces différents composants, les hypothèses suivantes ont été retenues. Les pompes sont considérées comme des sources de flux idéales et aucun élément de stockage fluide n'est considéré (ni accumulation, ni inertie). Le circuit de refroidissement est considéré comme parfaitement isolé thermiquement. La source de froid est considérée comme une source de flux idéale et son coefficient de performance (COP) est supposé constant. En accord avec les hypothèses générales, une seule capacité thermique pour chaque composant est considérée. On considère que le circuit de refroidissement est composé d'un circuit de circulation d'un caloporteur au sein duquel est intégré une réserve de froid. Ainsi, on considère deux capacités thermiques distinctes pour le circuit de refroidissement. Le modèle Bond Graph résultant de ces différentes hypothèses sont exposés au sein de la Figure 2-15 pour le circuit de recirculation côté anode et au sein de la Figure 2-16 pour le circuit de recirculation côté cathode.

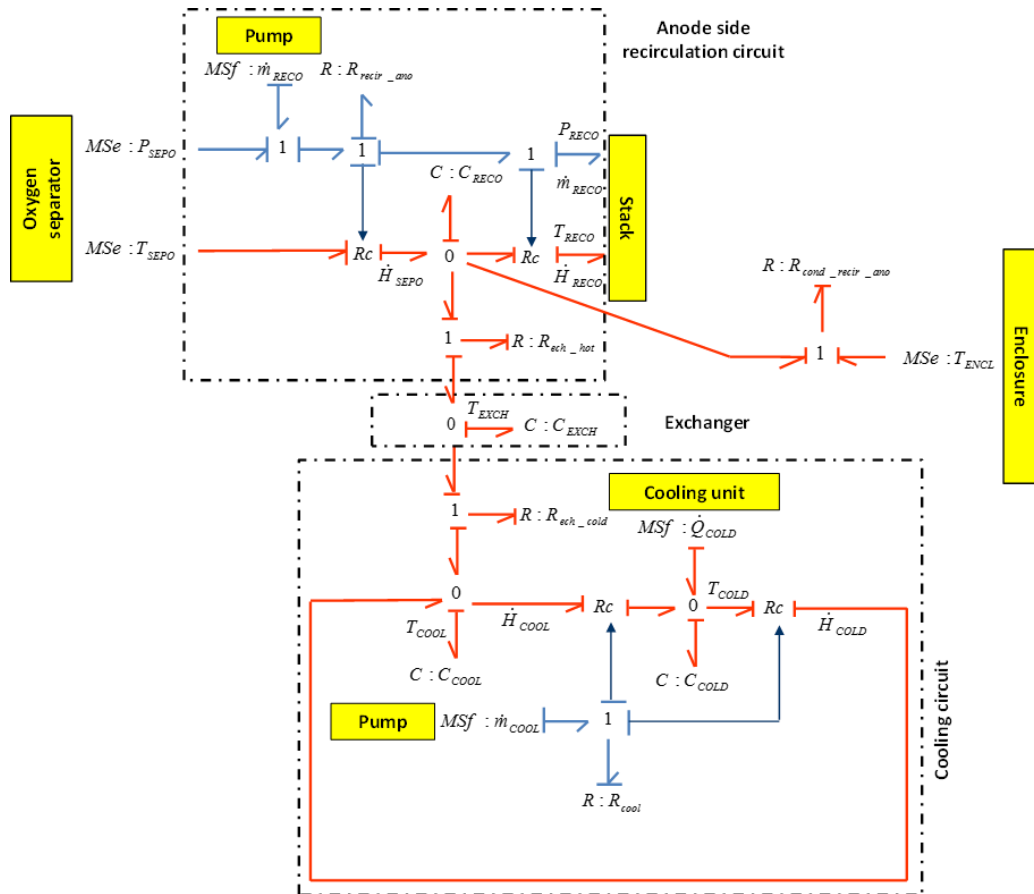


Figure 2-15 : Modèle Bond Graph du circuit de recirculation côté anode, accompagne de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement

Puisque les circuits de recirculation sont toujours en eau, la dynamique des phénomènes fluidiques en leur sein est négligeable et ces derniers sont considérés en stationnaire. Les débits étant imposés par les deux sources de flux représentant d'une part la pompe de recirculation anodique et d'autre part la pompe de circulation du caloporteur froid, les seules équations fluidiques que l'on peut tirer du modèle BG permettent de calculer les pertes de charges. Pour ce qui de la partie thermiques, les équations constitutives de la jonction « 0 », de l'élément capacitif C, associées à la causalité intégrale de ce dernier, permettent l'écriture de l'équation (159).

$$T_{RECO} = \frac{1}{C_{RECO}^{th}} \int (\dot{H}_{SEPO} - \dot{H}_{RECO} - \dot{Q}_{COOL} - \dot{Q}_{ENC}) dt \quad (159)$$

Les flux d'enthalpies \dot{H}_{SEPO} et \dot{H}_{RECO} sont calculés respectivement grâce aux équations (160) et (161) déduites des éléments de couplage thermofluidiques Rc [172].

$$\dot{H}_{SEPO} = \dot{m}_{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot T_{SEPO} \quad (160)$$

$$\dot{H}_{RECO} = \dot{m}_{RECO} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot T_{RECO} \quad (161)$$

Les pertes thermiques du circuit de recirculation côté anode vers l'enceinte de conditionnement du système \dot{Q}_{ENC} sont décrites à travers un élément résistif dont l'équation constitutive est l'équation (162).

$$\dot{Q}_{ENC} = \frac{T_{RECO} - T_{ENCL}}{R_{cond_recir_ano}} \quad (162)$$

Finalement, la méthode NTU (Number of Transfert Unit) est utilisée afin de calculer le flux de chaleur échangée à travers l'échangeur de chaleur \dot{Q}_{COOL} en fonction des débits de circulation des fluides de part et d'autre de l'échangeur. Finalement, le bilan thermique obtenu est exposé au sein de l'équation (163).

$$T_{RECO} = \frac{1}{C_{RECO}^{th}} \int \left(\dot{m}_{RECO} \cdot C_{P_{H_2O}} \cdot (T_{SEPO} - T_{RECO}) - \frac{T_{RECO} - T_{ENCL}}{R_{cond_recir_ano}} - \dot{Q}_{COOL} \right) dt \quad (163)$$

Avec C_{RECO}^{th} la capacité thermique du circuit de recirculation anodique, $R_{cond_recir_ano}$ sa résistance thermique, T_{SEPO} la température du séparateur oxygène donnée par le modèle de ce séparateur et T_{ENCL} la température de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse donnée par le modèle thermique de cette enceinte.

De la même manière, pour les autres jonctions « 0 » et éléments capacitifs C, les bilans thermiques pour le circuit de refroidissement sont exprimés au sein des équations (164) et (165).

$$T_{COOL} = \frac{1}{C_{COOL}^{th}} \int (\dot{m}_{COOL} \cdot C_{P_{H_2O}} \cdot (T_{COLD} - T_{COOL}) + \dot{Q}_{COOL}) dt \quad (164)$$

$$T_{COLD} = \frac{1}{C_{COLD}^{th}} \int (\dot{m}_{COOL} \cdot C_{P_{H_2O}} \cdot (T_{COOL} - T_{COLD}) + \dot{Q}_{COLD}) dt \quad (165)$$

Avec C_{COOL}^{th} et C_{COLD}^{th} respectivement les capacités thermiques du circuit de refroidissement au niveau de l'échangeur de chaleur et celle de la réserve de froid et \dot{m}_{COOL} le débit de circulation du caloporteur froid.

La même démarche appliquée au circuit de recirculation côté cathode permet d'obtenir l'équation (166) à partir du modèle BG du composant exposé au sein de la Figure 2-16.

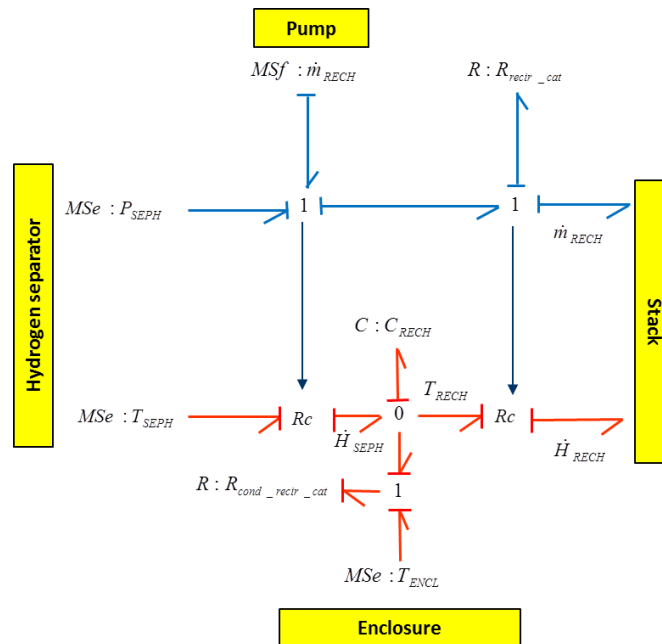


Figure 2-16 : Modèle Bond Graph du circuit de recirculation côté cathode

$$T_{RECH} = \frac{1}{C_{RECH}^{th}} \int \left(\dot{m}_{RECH} \cdot C_{p_{H_2O}} (T_{SEPH} - T_{RECH}) - \frac{T_{RECH} - T_{ENCL}}{R_{cond_recir_cat}} \right) dt \quad (166)$$

Avec C_{RECH}^{th} la capacité thermique du circuit de recirculation côté cathode, $R_{cond_recir_cat}$ sa résistance thermique, T_{SEPH} la température du séparateur hydrogène donnée par le modèle de ce séparateur et T_{ENCL} la température de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse, donnée par le modèle thermique de cette enceinte.

2.4.2.6 Unité de purification

L'unité de purification installée sur le dispositif expérimental est seulement constituée d'une colonne de séchage (des modèles d'autres composants de purification ont été développés mais ne sont pas intégrés au sein du modèle global représentant le dispositif expérimental présenté précédemment, cf. annexe de ce chapitre). Ce composant permet d'adsorber la fraction d'eau vapeur contenue au sein de l'hydrogène. En accord avec les hypothèses générales, une seule capacité thermique est considérée pour ce composant. Le modèle Bond Graph résultant de ces hypothèses est exposé au sein de la Figure 2-17.

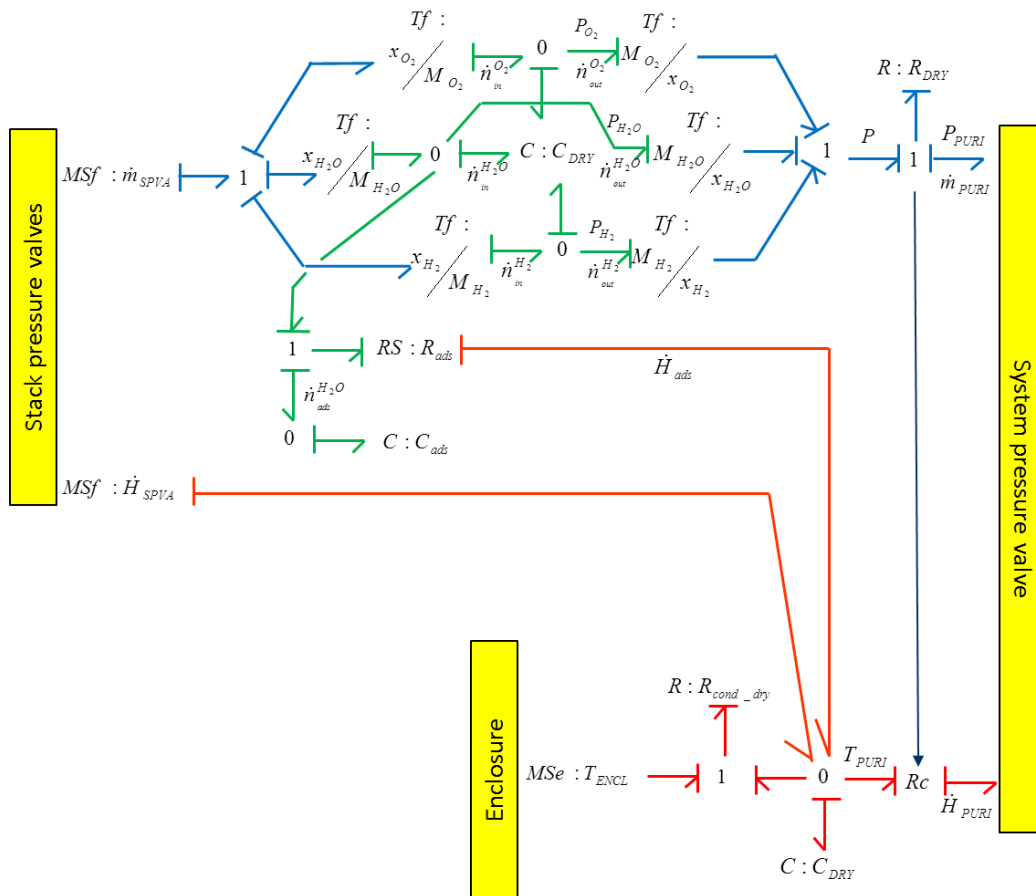


Figure 2-17: Modèle Bond Graph de l'unité de purification

La partie chimique du modèle BG possède la même structure que celle du modèle BG des séparateurs et permet ainsi d'obtenir les équations (167), (168), (169) et (170).

$$P_{DRY}^{H_2} = \int \frac{R \cdot T_{DRY}}{M_{H_2} \cdot V_{DRY}} \left(\dot{m}_{SPVA} \cdot x_{H_2} - x_{H_2} \frac{\sqrt{P_{DRY} - P_{PURI}}}{R_{DRY}} \right) dt \quad (167)$$

$$P_{DRY}^{O_2} = \int \frac{R.T_{DRY}}{M_{O_2}.V_{DRY}} \left(\dot{m}_{SPVA}.x_{O_2} - x_{O_2} \frac{\sqrt{P_{DRY} - P_{PURI}}}{R_{DRY}} \right) .dt \quad (168)$$

$$P_{DRY}^{H_2O} = \int \frac{R.T_{DRY}}{M_{H_2O}.V_{DRY}} \left(\dot{m}_{SPVA}.x_{H_2O} - x_{H_2O} \frac{\sqrt{P_{DRY} - P_{PURI}}}{R_{DRY}} - \dot{n}_{ads}^{H_2O} \right) .dt \quad (169)$$

$$P_{DRY} = P_{DRY}^{O_2} + P_{DRY}^{H_2} + P_{DRY}^{H_2O} \quad (170)$$

Avec V_{DRY} le volume du sécheur, R_{DRY} sa résistance pneumatique, P_{PURI} la pression de sortie du sécheur, \dot{m}_{SPVA} le débit massique provenant de la vanne de pressurisation stack et donné par le modèle de cette vanne et $\dot{n}_{ads}^{H_2O}$ le flux molaire de l'eau adsorbée au sein de la colonne calculé à partir de la loi cinétique permettant de décrire la réaction d'adsorption¹⁵. La température du sécheur T_{DRY} est donnée par la partie thermique du modèle BG. Le bilan thermique exprimé au sein de l'équation (171) est déduit des équations constitutives de la jonction "0", de l'élément capacitif C, de l'élément résistif R et de l'élément de couplage thermofluidique Rc.

$$T_{DRY} = \frac{1}{C_{DRY}^{th}} \int \left(\dot{H}_{SPVA} + \dot{n}_{ads}^{H_2O} . \Delta H_{ads} - \frac{\sqrt{P_{DRY} - P_{PURI}}}{R_{DRY}} . T_{DRY} . x_i . Cp_i - \frac{T_{DRY} - T_{ENCL}}{R_{cond_dry}} \right) .dt \quad (171)$$

Avec C_{DRY}^{th} la capacité thermique du sécheur, R_{cond_dry} sa résistance thermique, ΔH_{ads} l'enthalpie de la réaction d'adsorption de l'eau au sein de la colonne, \dot{H}_{SPVA} le flux d'enthalpie provenant de la vanne de pressurisation stack et donné par le modèle de cette vanne, et T_{ENCL} la température de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse donnée par le modèle thermique de cette enceinte.

2.4.2.7 Vannes et déverseur

Les nombreuses vannes intégrées au sein du système ont chacune un rôle à part entière. Elles permettent, entre autres, de contrôler le niveau d'eau dans les séparateurs ou de contrôler la pression au sein du système. Le modèle Bond Graph [172] de ces vannes est représenté par un élément résistif modélisant les pertes de charges (Figure 2-18).

¹⁵ Dans le cadre de la représentation du dispositif expérimental, les données constructeurs disponibles et l'instrumentation du système ne nous permettent pas de connaître le dimensionnement du système de purification (surface spécifique, capacité de remplissage, etc...) et de cartographier ses performances en fonction de conditions expérimentales (cinétiques d'adsorption en fonction de la température, du taux de remplissage, de la pression, etc.). Dès lors, on considère que la cinétique de la réaction d'adsorption de l'eau est très rapide et que l'intégralité de l'eau vapeur est captée par le système de purification.

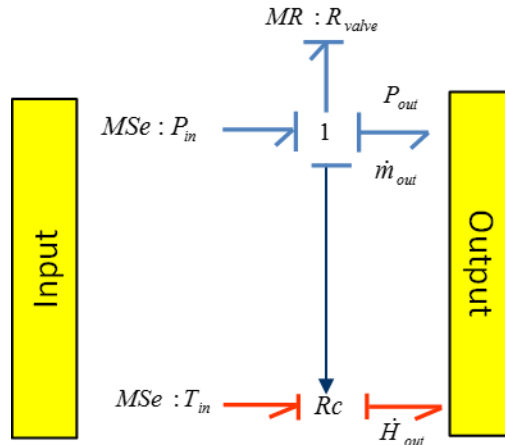


Figure 2-18 : Modèle Bond Graph des vannes

Les équations constitutives tirées de ce modèle BG sont exprimées ci-dessous (équations (172), (173) et (174)). Elles sont tirées de l'article [172] traitant de la représentation des phénomènes fluidiques en BG. Les valeurs des résistances fluidiques ne sont pas constantes et dépendent de : (i) l'ouverture de ces vannes (contrôlées ou non), (ii) des caractéristiques de la vanne $\dot{m}_{VALVE} = f(\Delta P)$, quand elles sont fournies par les constructeurs. Le débit massique et enthalpique véhiculé par le fluide au travers de la vanne sont alors déduits du modèle Bond graph ci-dessus.

$$\dot{m}_{VALVE} = \frac{\sqrt{P_{in} - P_{out}}}{R_{VALVE}} \quad (172)$$

$$\dot{H}_{VALVE} = \dot{m}_{VALVE} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot T_{in} \quad (173)$$

$$\dot{H}_{VALVE} = \dot{m}_{VALVE} \cdot x_i C_{p_i} \cdot T_{in} \quad (174)$$

2.4.2.8 Enceinte du système d'électrolyse

Le système d'électrolyse est conditionné au sein d'une enceinte. Afin d'obtenir une bonne représentation du comportement thermique de l'ensemble du système, il est nécessaire d'intégrer un modèle dynamique de cette enceinte. On considère que le comportement fluidique de cette enceinte est en régime stationnaire. Par conséquent, seul le comportement thermique sera traité en dynamique. Cette enceinte est ventilée, et les différents ventilateurs du système sont considérés comme des sources de flux idéales. Le modèle BG résultant de ces hypothèses est exposé au sein de la Figure 2-19.

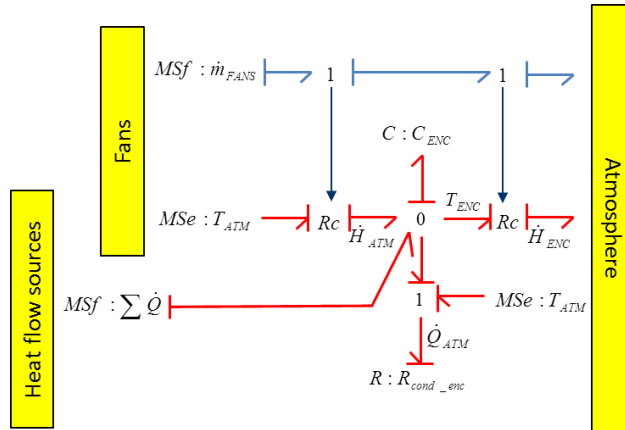


Figure 2-19 : Modèle Bond Graph de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse

Les équations constitutives de la jonction "0", de l'élément capacitif C, de l'élément résistif R et des éléments de couplage thermofluidiques Rc permettent de déduire du modèle BG l'équation (175).

$$T_{ENC} = \frac{1}{C_{ENC}^{th}} \int \left(\sum \dot{Q} - \dot{m}_{FANS} \cdot C_{p_{air}} \cdot (T_{ENC} - T_{ATM}) - \frac{T_{ENC} - T_{ATM}}{R_{cond_enc}} \right) dt \quad (175)$$

Avec $\sum \dot{Q}$ la somme des pertes thermiques des différents composants modélisés par ailleurs, C_{ENC}^{th} la capacité thermique de l'enceinte, $C_{p_{air}}$ la capacité thermique de l'air, \dot{m}_{FANS} le débit d'air lié au fonctionnement des ventilateurs, R_{cond_enc} la résistance thermique de l'enceinte et T_{ATM} la température atmosphérique.

2.4.2.9 Modèle Bond Graph complet du système

Etant donné la taille du modèle Bond Graph du système complet, il n'est pas possible de le présenter sous la forme d'une figure lisible et intelligible au sein de ce présent mémoire. Pour autant, cette approche composant porté par les Bond Graphs permet de construire de bibliothèques de modèles pour chaque composant constituant un système d'électrolyse PEM. La constitution de ces bibliothèques permet ensuite d'obtenir un outil générique de modélisation de systèmes d'électrolyse PEM, à même de prendre en compte les spécificités de nombreux systèmes.

2.4.3 Modèles mathématiques déduits du Bond Graph : les schémas blocs

Grâce aux propriétés structurelles et de causalité des modèles BG, des modèles dynamiques sous forme de schéma blocs peuvent être directement déduits de ces modèles BG. Par conséquent, une fois l'ensemble des composants modélisés en Bond Graph, les modèles BG furent traduits en schéma-blocs et implémentés sur Simulink®.

L'implémentation de ces modèles sous forme de schéma blocs sur Simulink® s'est accompagnée de la construction d'une interface de simulation. La partie hardware du modèle sous Simulink® est représentée au sein de la Figure 2-20. De la même manière que pour les modèles Bond Graph, des bibliothèques de modèles ont été créés pour chaque composant du système afin de pouvoir prendre en compte les spécificités de nombreux systèmes d'électrolyse PEM et de fournir un outil générique quant à la modélisation et à la simulation de ces derniers.

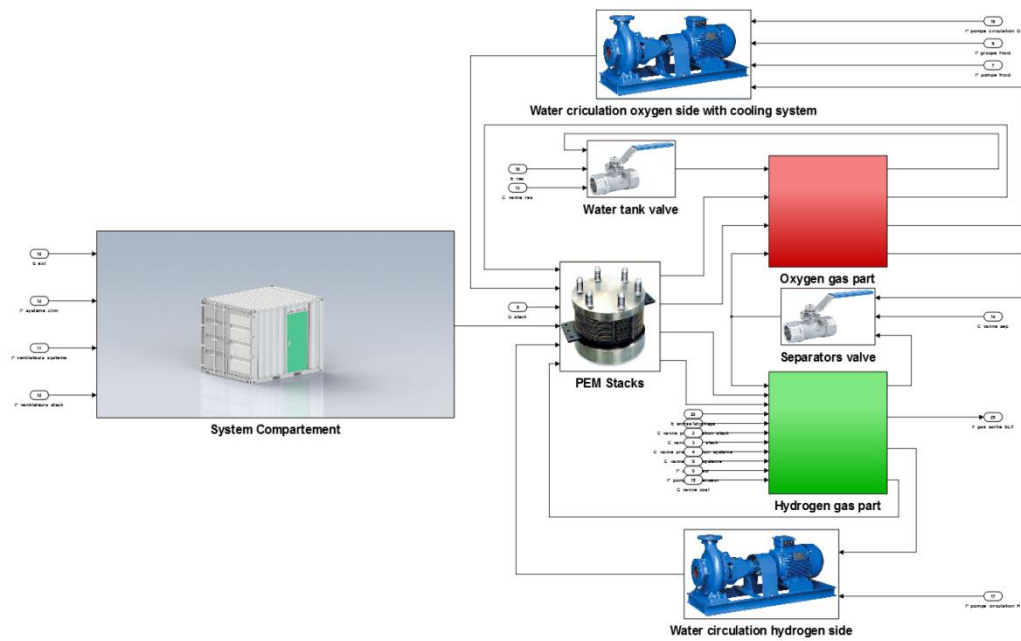


Figure 2-20 : Partie Hardware du modèle de système d'électrolyse PEM implémenté sur Simulink®

2.4.4 Intégration du contrôle

Afin d'obtenir une représentation complète du comportement dynamique du système d'électrolyse PEM, le système de contrôle implémenté sur le dispositif expérimental a été modélisé sous forme de schéma bloc et intégré à la modélisation de la partie hardware du système (Figure 2-21).

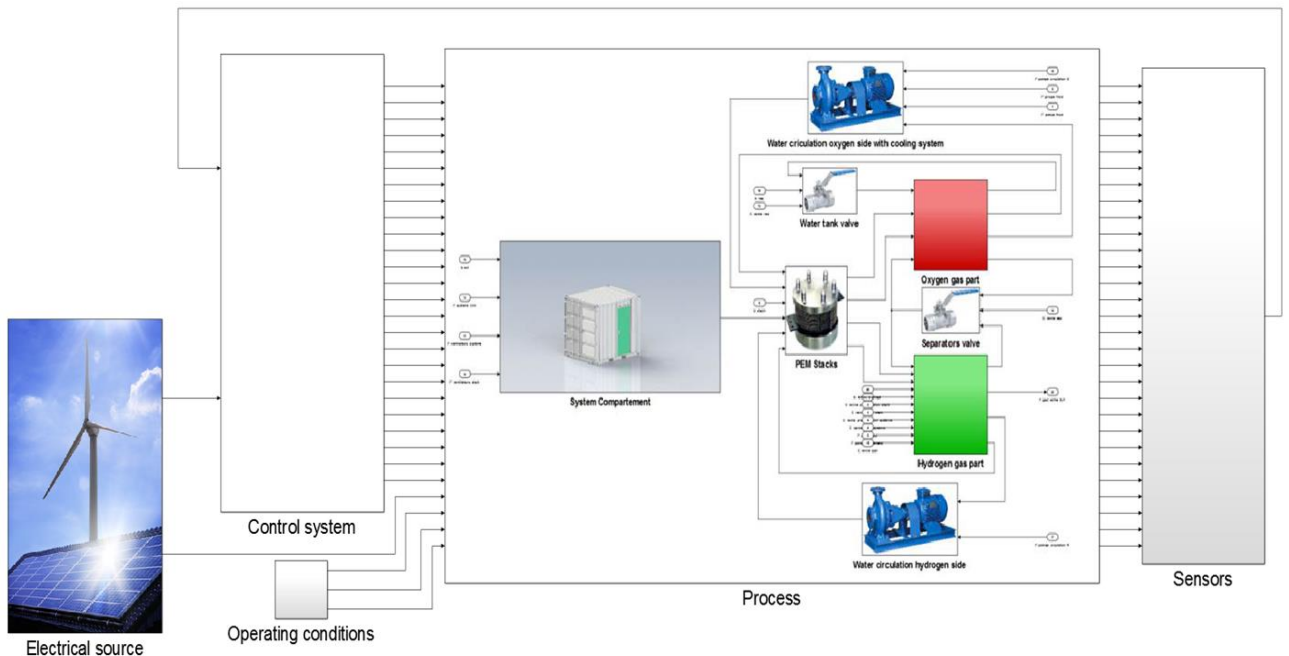


Figure 2-21 : Schéma global de l'interface de simulation du système d'électrolyse PEM implémenté sur Simulink®

Le système de contrôle implémenté sur le modèle peut être décomposé en 4 niveaux de contrôle distincts présentés au sein des lignes suivantes [6,51] (Figure 2-22).

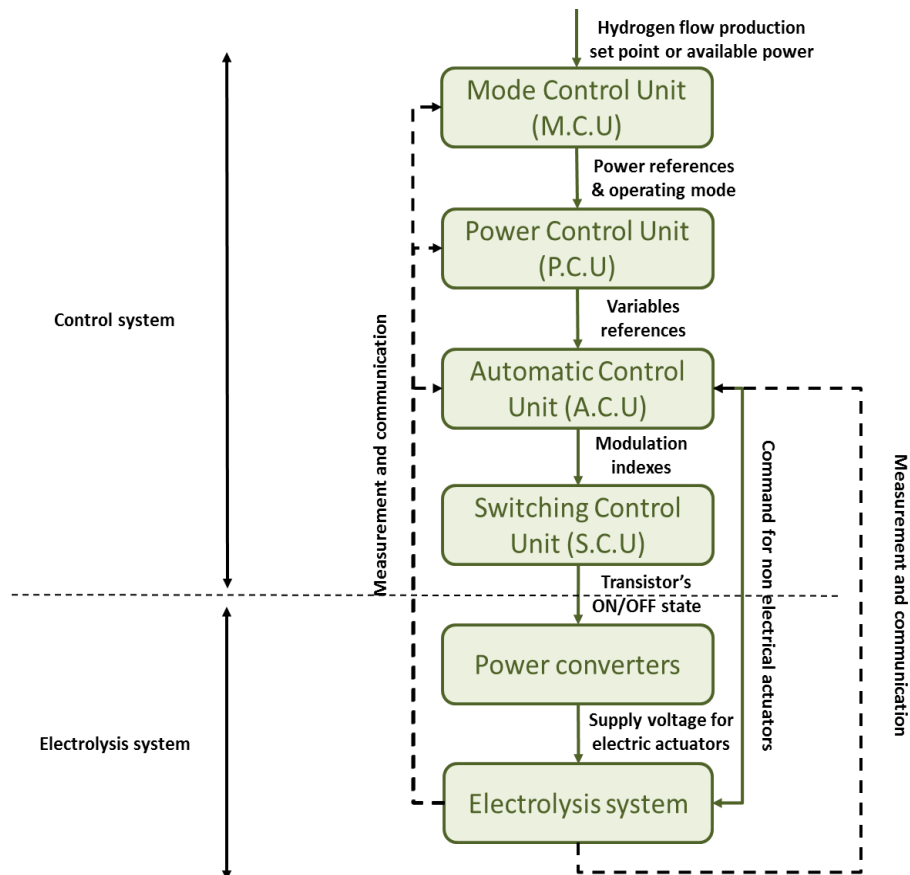


Figure 2-22 : Schéma fonctionnel du système de contrôle implémenté au sein du modèle de système d'électrolyse PEM

Le premier niveau est le contrôle du mode de fonctionnement. Ce niveau de contrôle, le plus haut, permet de déterminer le mode de fonctionnement du système en fonction de l'entrée du système (consigne de production en hydrogène, puissance disponible) et de son état antérieur : allumé, éteint, en phase de démarrage, en phase d'extinction, en stand-by. Le descriptif de ces différentes phases et des transitions entre ces phases pourra être trouvé en annexe de ce chapitre.

Le second niveau de contrôle est le contrôle de la répartition de puissance. Il permet de répartir la puissance électrique au sein du système en définissant les valeurs de consignes pour les différentes variables régulées du système. Ces valeurs de références dépendent du mode de fonctionnement du système et du niveau de sollicitation de ce dernier. Sur le dispositif expérimental, la consigne du système est en débit de production d'hydrogène. Cette consigne est traduite en intensité qui doit être répartie entre les deux stacks du système. Cette répartition permet d'en déduire la consigne en intensité pour chacun des stacks et ainsi leur état de fonctionnement. La stratégie de répartition multistacks implémentée sur le système est une stratégie dite équivalente : lorsque la consigne en production d'hydrogène du système est inférieure à 50% de son débit de production nominal, un seul stack fonctionne. Au-delà de ce point de fonctionnement système, les stacks ont la même consigne en intensité du courant et fonctionnent de la même manière. Pour ce qui est de la consigne du contrôle des composants

auxiliaires, les valeurs de références (pression, température, débit de circulation) lorsque le système est allumé sont toutes constantes peu importe le point de fonctionnement du système.

Le troisième niveau de contrôle est le contrôle automatique. Il fournit les variables de commande pour les actionneurs du système. Ces variables de commandes sont calculées à partir des valeurs de références, des valeurs mesurées des variables régulées du système, de la forme des correcteurs implémentés (PID, etc.) et des valeurs des paramètres de ces correcteurs. L'ensemble des variables régulées, des boucles de régulation et des composants associés sont résumés au sein du Tableau 2-6.

Variable régulée	Boucle de régulation	Type de correcteur	Equipement contrôlé
Tension du stack	Fermée	PID	Convertisseur du stack
Température du stack	Fermée	TOR	Refroidisseur et pompe du circuit de froid
Niveau d'eau dans le séparateur oxygène	Fermée	TOR	Vanne du réservoir
Niveau d'eau dans le séparateur hydrogène	Fermée	TOR	Vanne des séparateurs
Débit d'eau dans le circuit de recirculation anodique	Ouverte	x	Pompe de circulation anodique
Débit d'eau dans le circuit de recirculation cathodique	Ouverte	x	Pompe de circulation cathodique
Débit du caloporteur dans le circuit de refroidissement	Ouverte	x	Pompe du circuit de froid

Tableau 2-6 : Variables régulées, boucles de régulation, et composants contrôlés associés au sein du système d'électrolyse PEM modélisé

Un dernier niveau de contrôle peut être défini, le contrôle de commutation. Ce dernier permet de définir l'état ON-OFF des transistors des convertisseurs, basé sur le module donné par le contrôle automatique [6,51]. Les modulations de fréquences de ce niveau de contrôle (d'un à plusieurs kHz) ne sont pas compatibles avec les objectifs du modèle qui consistent à représenter la dynamique du système sur de longues périodes de temps. En conséquence, ce niveau de contrôle n'est pas intégré au sein du modèle.

2.5 Validation du modèle

Le modèle décrit jusqu'à présent se base sur l'architecture d'un système d'électrolyse PEM présenté au début de ce chapitre. Ses caractéristiques techniques sont résumées au sein du Tableau 2-4. Ce système d'électrolyse PEM peut être qualifié de semi-industriel et possède les spécificités de conception de systèmes de puissance supérieure.

Quelques paramètres du modèle ont été déterminés à l'aide de données de la littérature (paramètres concernant la perméation des gaz, coefficient d'électro-osmose, résistance ohmique de la membrane PEM). L'ensemble des paramètres restant à déterminer sont exposés au sein du Tableau 2-11, Tableau 2-13 et Tableau 2-15. Leurs valeurs respectives peuvent être obtenues grâce à des données constructeurs, à des mesures expérimentales ou par le biais d'un processus d'identification.

La démarche de validation du modèle est présentée au sein des paragraphes suivants. Elle a été réalisée en confrontant les résultats de simulation aux données expérimentales disponibles. Dans un premier temps, les courbes de polarisation expérimentales, à différentes températures, sont exploitées afin d'en déduire les paramètres électrochimiques du stack et leur dépendance à la température. Ensuite, les différentes composantes physiques sont validées de manière séparée à l'aide d'un profil de fonctionnement donné. Le profil ayant servi à la détermination et l'identification des différents paramètres est un profil nominal d'une durée de 6000 secondes. Les valeurs des paramètres ainsi obtenues ont ensuite été utilisées sur un profil de fonctionnement intermittent (de type photovoltaïque) afin de vérifier, non seulement la fiabilité du modèle mais également celle du processus d'identification des paramètres. L'ensemble des valeurs des paramètres du modèle, y compris les paramètres physico-chimiques sont résumés en annexe de ce chapitre.

2.5.1 Identification des paramètres électrochimiques du stack

Etant donné la diversité des valeurs des paramètres électrochimiques disponibles dans la littérature, un processus de calage de ces paramètres a été réalisé. Ce calage est basé sur les résultats expérimentaux obtenus avec le système d'électrolyse PEM présenté au début de ce chapitre. Ce processus d'identification des paramètres repose sur l'utilisation d'une fonction Matlab (qui a été développée pour l'occasion). Cette fonction s'appuie sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (méthode non linéaire) afin de minimiser l'erreur quadratique entre les données du modèle et les données expérimentales [173,174].

$$E_{cell} = E_{rev}^0 + \frac{R.T_{STACK}}{2.F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) + \frac{R.T_{STACK}}{F} \sin^{-1} \left(\frac{J_{cell}}{2.J_{ano}} \right) + \frac{R.T_{STACK}}{F} \sin^{-1} \left(\frac{J_{cell}}{2.J_{cat}} \right) + \left(\frac{L_{PEM}}{\sigma_{PEM} \cdot A_{PEM}} + R_{others} \right) \cdot J_{cell} \quad (176)$$

L'équation de la courbe de polarisation intégrée au sein du modèle est exprimée au sein de l'équation (176). Les paramètres électrochimiques à caler sont : la résistance électrique équivalente R_{others} , correspondant à toutes les contributions ohmiques de la cellule hormis celle de l'électrolyte (membrane PEM), et les densités de courant d'échange pour chaque électrode (J_{cat} et J_{ano}). La température ayant un impact sur les phénomènes de transfert électronique, et par conséquent sur la courbe de polarisation du stack d'électrolyse, l'identification des paramètres a été réalisée pour différentes températures. Les résultats obtenus pour les trois paramètres mentionnés ci-dessus sont résumés au sein du Tableau 2-7.

Température (K)	R_{others} (ohm)	J_{ano} (A.cm ⁻²)	J_{cat} (A.cm ⁻²)
298.15	1.80E-03	2.27E-07	4.90E-02
303.15	1.70E-03	3.64E-07	6.35E-02
308.15	1.60E-03	5.54E-07	7.63E-02
313.15	1.50E-03	8.08E-07	8.69E-02
318.15	1.40E-03	1.13E-06	9.60E-02
323.15	1.30E-03	1.53E-06	1.05E-01

Tableau 2-7 : Résultats du processus de calage des paramètres électrochimique à différentes températures

Une fois les valeurs de ces paramètres obtenues pour différentes températures, des régressions furent réalisées pour en déduire des corrélations en fonction de la température.

En particulier, pour les densités de courant d'échange, la corrélation exprimée au sein de l'équation (177) est utilisée dans de nombreux modèles de la littérature [38].

$$J_k = J_k^0 \cdot \exp\left(-Ea_k \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \quad (177)$$

Avec J_k^0 la densité de courant d'échange au niveau de l'électrode k et à la température T_0 et Ea_k l'énergie d'activation de la demi-réaction électrochimique se déroulant à l'électrode k.

La confrontation de cette corrélation aux densités de courant d'échange obtenues à différentes température permet d'obtenir les valeurs de ces deux paramètres. Ces dernières sont exposées au sein du Tableau 2-8 pour les deux électrodes. Elles sont en cohérence avec les valeurs obtenues dans la littérature (Tableau 2-9).

	J^0 (A.cm ⁻²)	Ea (J.mol ⁻¹)	R ²
Anode	2.00E-07	6.11E+04	0.9966
Cathode	0.0447	2.38E+04	0.9639

Tableau 2-8 : Valeurs obtenues pour la densité standard de courant d'échange et l'énergie d'activation pour chaque électrode

Auteurs	Température (K)	Anode (A.cm-2)	Cathode (A.cm-2)
Biaku et al. [99]	[293;333]	[4.10 ⁻³ ;5.10 ⁻⁴]	[0.287;0.391]
Choi et al. [39]	353	10 ⁻¹² (Pt), 10 ⁻⁷ (Pt-Ir)	10 ⁻³
Han et al. [94]	353	2.10 ⁻⁶	10 ⁻¹
Chandesris et al. [71]	[313;353]	[1.10 ⁻⁷ ;2,36.10 ⁻⁶]	x
Abdin et al. [42]	[283;363]	10 ⁻⁷	10 ⁻¹
Agbli et al. [76]	[300,11;302,19]	0.1548.10 ⁻²	0.3539.10 ⁻¹
Dale et al. [86]	[283;333]	[0,76.10 ⁻⁵ ;4,93.10 ⁻⁵]	[0,18;0,39]
Sawada et al. [89]	[323;353]	[5.10 ⁻⁹ ;1,1.10 ⁻³]	x
Marangio et al. [83]	[313;328]	10 ⁻⁷	10 ⁻³
Harrisson et al. [175]	Non mentionnée	1.65.10 ⁻⁸	9.10 ⁻²
Ito et al. [56]	353	[0,85.10 ⁻⁶ ;1,70.10 ⁻⁶]	x

Tableau 2-9 : Valeurs de densités de courant d'échange relevées dans la littérature

En ce qui concerne la résistance équivalente, une fonction linéaire en fonction de la température a été obtenue avec un très bon coefficient de corrélation (R²=0.9999). Cette corrélation empirique est exposée au sein de l'équation (178).

$$R_{eq} = -2.10^{-5} \cdot T + 0.0078 \quad (178)$$

Finalement, la comparaison entre les courbes de polarisation expérimentales et celles issues du modèle à différentes température est représentée au sein de la Figure 2-23. Les courbes de polarisation expérimentales ont été obtenues grâce au traitement des données brutes de courant-tension-température relevées sur le système (en effet, le système ne permet pas de contrôler la température du stack hormis au-dessus de 55°C).

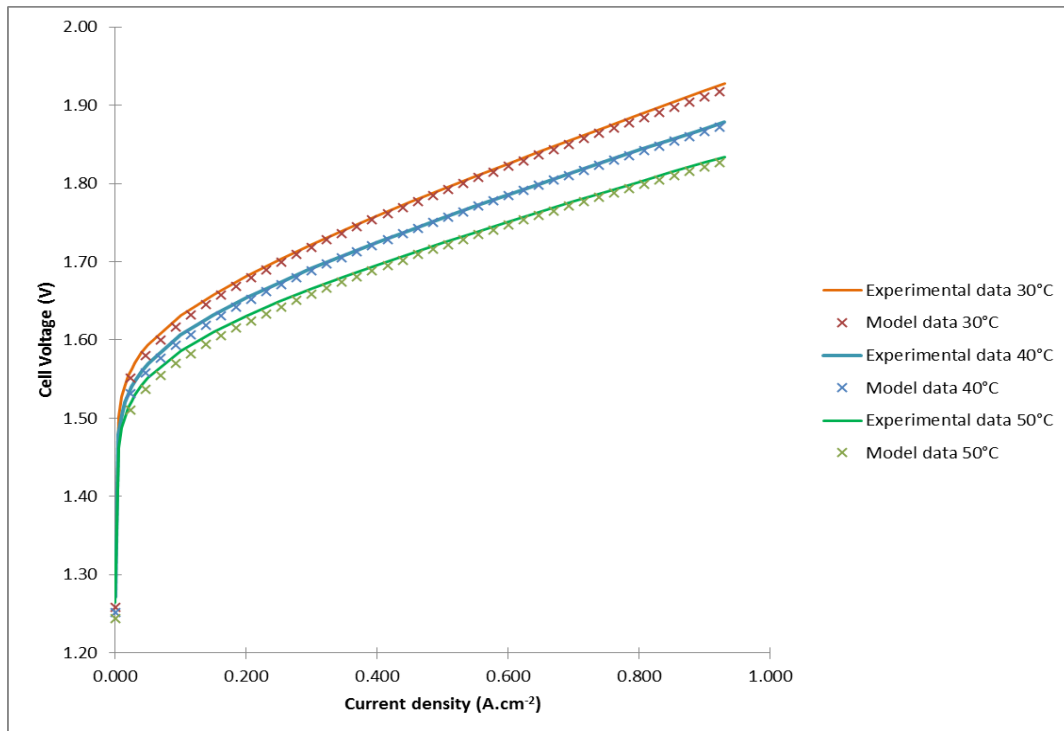


Figure 2-23 : Comparaison entre les courbes de polarisation expérimentales et celles obtenues par le modèle à différentes températures

Les données expérimentales et celles issues du modèles sont relativement proches. Cette fiabilité du modèle concernant la représentation du comportement électrique du stack d'électrolyse est confirmée par les valeurs des données statistiques exposées au sein du Tableau 2-10.

Température (°C)	25	30	35	40	45	50
Coefficient de Corrélation	0.9998	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9998
Erreur quadratique moyenne (MSE)	1.20E-04	5.93E-05	4.09E-05	3.86E-05	4.66E-05	6.73E-05

Tableau 2-10 : Données statistiques concernant la comparaison des courbes de polarisation expérimentales et celles issues du modèle pour différentes températures

2.5.2 Identification des autres paramètres du modèle

Le processus d'identification des autres paramètres du modèle est réalisé en confrontant les données de simulation et les données expérimentales pour un profil de sollicitation dit « nominal » d'une durée d'environ 6000 secondes. Durant les premières 1000 secondes de ce profil, le système d'électrolyse est en phase de démarrage : aucun débit d'hydrogène n'est disponible en sortie du système car l'hydrogène produit par les stacks (ces derniers fonctionnent à 90% de leur densité de courant nominale) est utilisé afin de pressuriser le système jusqu'à la pression nominale de fonctionnement. Une fois cette pression atteinte, les stacks ne produisent plus d'hydrogène et un test de pressurisation est effectué afin de détecter la moindre fuite d'hydrogène au sein du système. Ensuite, durant toute la durée restante du profil de sollicitation, les stacks fonctionnent à leur densité de courant nominale et un débit d'hydrogène est finalement disponible en sortie du système. La comparaison entre les données expérimentales et les données issues du modèle est réalisée pour chaque pas de

temps de simulation. Cette phase d'identification des paramètres du modèle est effectuée de manière séparée pour domaine physique.

2.5.2.1 Paramètres électriques

Une fois le comportement électrique du stack validé, il est nécessaire de caractériser la consommation électrique des composants auxiliaires du système. Ces dernières sont résumées au sein du Tableau 2-11. Cette caractérisation est effectuée grâce aux données constructeurs quand elles sont disponibles et à des mesures expérimentales.

Puissances électriques ($m^{-1}.s^{-1}$)	Automate programmable et ensemble des capteurs	P_{PLC}
	Ventilateurs stack	P_{stack_fans}
	Ventilateurs système	P_{system_fans}
	Pompes de recirculation	P_{pump_ano} et P_{pump_cat}
	Pompe du circuit de refroidissement	P_{pump_cool}

Tableau 2-11 : Paramètres électriques du modèle

Afin de valider la partie électrique du modèle, les données expérimentales et celles issues du modèle ont été comparées pour chaque seconde (chaque pas de temps de simulation) du profil nominal présenté ci-dessus. Les résultats sont exposés au sein de la Figure 2-24.

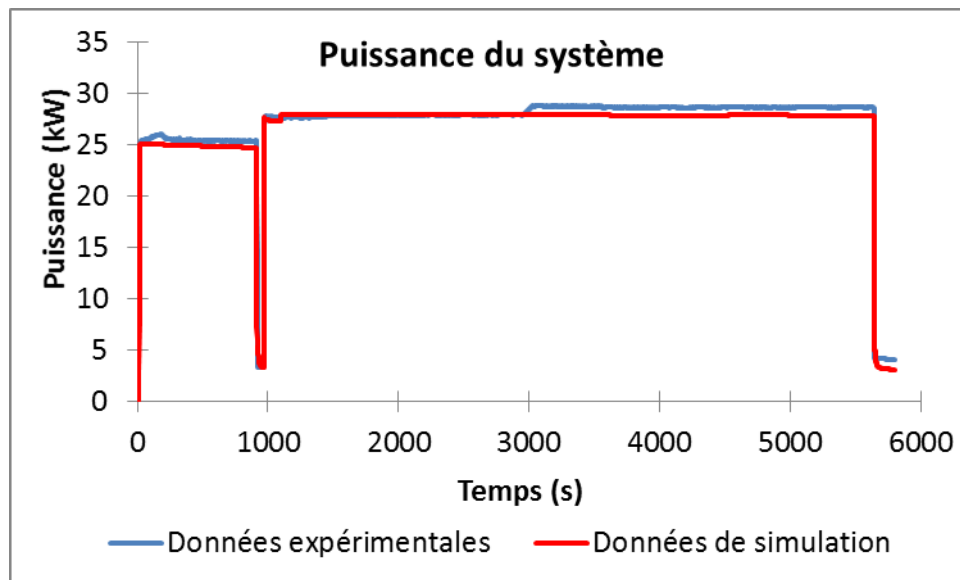


Figure 2-24: Comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues par le modèle pour la puissance consommée par le système sur un profil nominal

La correspondance entre les données expérimentales et celles issues du modèle est plutôt bonne (Tableau 2-12). L'écart observé entre 3000 et 5500 secondes est dû à la consommation de la climatisation de l'enceinte électrique du système. Cette dernière sert à réguler la température de l'enceinte électrique du système et permettre le fonctionnement des composants d'électronique de puissance à des températures adéquates. Elle n'est pas incluse au sein du modèle pour deux raisons. D'une part, cela impliquerait une modélisation plus détaillée non seulement du composant mais également de la thermique de l'enceinte

électrique. D'autre part, cette climatisation est commandée manuellement et non pas par le système de contrôle de l'installation d'électrolyse. Pour autant, tout système d'électrolyse dont la partie électrique est conditionnée au sein d'une enceinte pour laquelle la ventilation n'est pas suffisante devra intégrer une unité de climatisation.

	Puissance du système
Coefficient de Corrélation	0.9896
MSE	6.98E-01
% erreur	2.9%

Tableau 2-12 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance du système sur un profil nominal

2.5.2.2 Paramètres fluidiques

Les paramètres fluidiques du modèle sont résumés au sein du Tableau 2-13. Certains de ces paramètres sont déduits directement des fiches constructeurs, tels que les débits fournis par les différentes pompes et les ventilateurs, ainsi que les différents volumes (séparateur et unité de purification) et sections (séparateurs).

Résistances fluidiques ($m^{-1}.s^{-1}$)	Vanne réservoir	R_{RES}
	Vanne séparateur	R_{valve_sep}
	Vanne de pressurisation stack	R_{valve_stack}
	Déverseur + Vanne de pressurisation système	R_{valve_system}
Section (m^2)	Séparateurs	A_{SEPO} et A_{SEPH}
Volumes (m^3)	Séparateurs	V_{SEPO} et V_{SEPH}
	Unité de purification	V_{DRY}
Débits ($kg.s^{-1}$)	Pompes	\dot{m}_{RECO} et \dot{m}_{RECH} et \dot{m}_{COOL}
	Fans	\dot{m}_{FANS}

Tableau 2-13 : Paramètres fluidiques du modèle

Les autres paramètres, c'est-à-dire, toutes les résistances fluidiques sont déterminées à partir de données expérimentales. Ce processus de détermination des paramètres pour les valeurs de résistances fluidiques permet d'intégrer de manière empirique les spécificités techniques de la tuyauterie (longueur, largeur, rugosité, etc.). Les variables disponibles permettant de déterminer expérimentalement les valeurs de résistances fluidiques sont les suivantes : pression stack, pression système (pression au sein de l'unité de purification) et débit d'hydrogène en sortie du système.

La différence de pression entre la partie stack et la partie système permet de déterminer la résistance fluidique de la vanne de pressurisation stack. De la même manière, la caractéristique du déverseur est déterminée à partir des données expérimentales en traçant le différentiel de pression entre l'unité de purification et la sortie du système en fonction du débit d'hydrogène en sortie du système (cf. annexe).

En revanche, pour déterminer les valeurs des résistances fluidiques des autres vannes, les données expérimentales disponibles sont limitées par les capteurs installés sur le système. En particulier, il n'est pas possible de suivre de manière continue les niveaux d'eau au sein des séparateurs. Par conséquent, une méthodologie spécifique a été utilisée pour déterminer la valeur des résistances fluidiques de ces vannes. Cette méthodologie repose sur les grandeurs caractéristiques du dispositif expérimental lié à la vidange du séparateur hydrogène. En effet, en raison du flux électroosmotique à travers la membrane PEM, le niveau d'eau au sein du séparateur hydrogène augmente lorsque le stack est en fonctionnement. Ce niveau est régulé par l'ouverture de la vanne des séparateurs. Cette dernière permet de vidanger périodiquement l'excès d'eau au sein de ce séparateur. L'ouverture et la fermeture de cette vanne est liée à l'atteinte de niveaux d'eau seuils. Cette vidange provoque une chute de la pression du système ainsi qu'une chute du débit d'hydrogène en sortie du système.

Les valeurs caractéristiques de ce phénomène de vidange sont les suivantes : (i) la fréquence de ces vidanges. Cette valeur permet de déterminer la différence entre les seuils d'ouverture et de fermeture de la vanne séparateur et par conséquent le volume d'eau passant du séparateur hydrogène au séparateur oxygène pour chaque phénomène de vidange ; (ii) la durée de ces vidanges. Connaissant le différentiel de pression entre les deux séparateurs, et le volume d'eau vidangée du séparateur hydrogène vers le séparateur oxygène, cette durée permet de déterminer le débit moyen de vidange et donc la valeur de la résistance fluidique de la vanne séparateur. La même valeur a ainsi été utilisée pour la résistance fluidique de la vanne réservoir, faute de données suffisantes pour pouvoir la déterminer expérimentalement.

Avec le même profil nominal que celui utilisé précédemment, les comparaisons entre les données expérimentales et celles issues du modèle sont exposées au sein de la Figure 2-25 pour la pression du système et au sein de la Figure 2-26 pour le débit d'hydrogène en sortie du système.

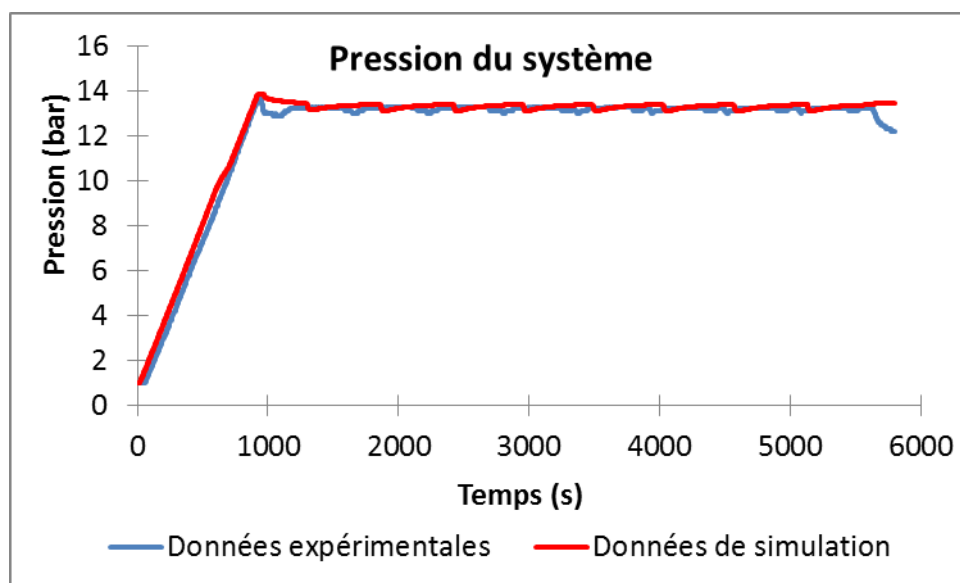


Figure 2-25 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la pression du système sur un profil nominal

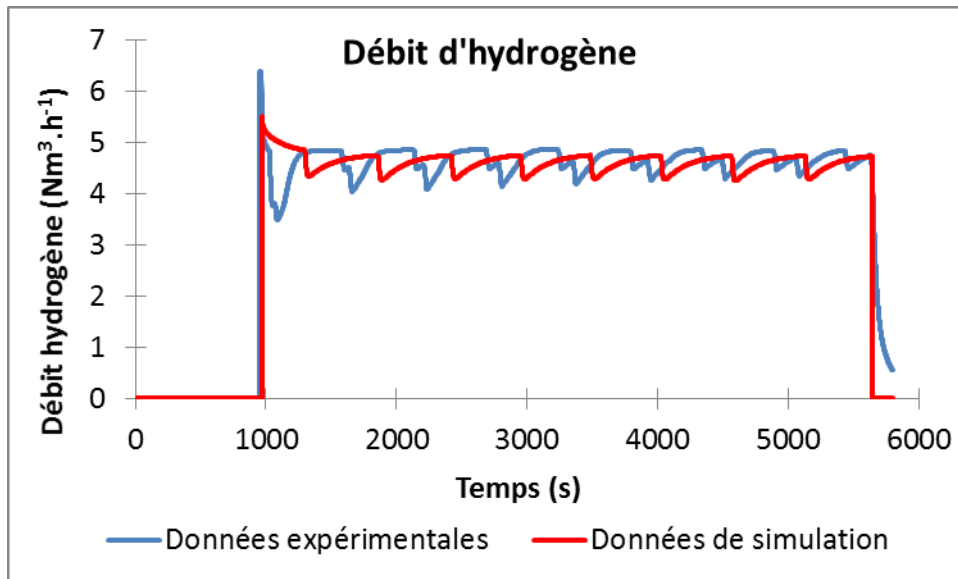


Figure 2-26 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour le débit d'hydrogène en sortie du système sur un profil nominal

La correspondance entre les données expérimentales et celles issues du modèle est plutôt bonne (Tableau 2-14). Le comportement fluide lié à la vidange périodique du séparateur hydrogène est bien représenté. Les différences observées entre les données expérimentales et celles issues du modèle proviennent du fait que ces vidanges n'ont pas lieu aux mêmes instants dans la réalité et dans la simulation (les niveaux d'eau ne pouvant être suivis de manière continue mais uniquement de manière indirecte par les chutes de pression observées, la condition initiale pour ces niveaux d'eau n'est pas connue).

	Pression système	Débit H ₂ sortie système	Pression Stack 1	Pression Stack 2
Coefficient de corrélation	0.9962	0.9548	0.9929	0.9909
MSE	1.22E-01	3.03E-01	1.28E-01	1.76E-01
% erreur	3.4%	5.2%	2.1%	2.4%

Tableau 2-14 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les variables fluidiques du système sur un profil nominal

2.5.2.3 Paramètres thermiques

Capacités thermiques	Stack	C_{cell}
	Séparateurs	C_{SEPO} et C_{SEPH}
	Circuits de recirculation	C_{RECO} et C_{RECH}
	Circuit de froid	C_{COOL}
	Réserve de froid	C_{COLD}
	Unité de purification	C_{DRY}
	Enceinte	C_{ENC}
Résistances thermiques	Stack	R_{th_cell}
	Séparateurs	$R_{cond_sep_ano}$ et $R_{cond_sep_cat}$
	Circuits de recirculation	$R_{cond_recir_ano}$ et $R_{cond_recir_cat}$
	Echangeur de chaleur	R_{ech}
	Unité de purification	R_{cond_dry}
	Enceinte	R_{cond_enc}

Tableau 2-15 : Paramètres thermiques du modèle

Les paramètres thermiques du modèle sont résumés au sein du Tableau 2-15. Tous ces paramètres doivent être déterminés expérimentalement puisque aucune donnée des constructeurs n'est disponible. Pour cela, la même fonction d'identification des paramètres présentée précédemment pour le calage des paramètres électrochimiques est utilisée pour le calage de ces paramètres thermiques. Ce processus de calage des paramètres thermiques est réalisé sur le même profil nominal utilisé précédemment pour la validation des comportements électriques et fluidiques. Les variables expérimentales disponibles pour déterminer les valeurs des paramètres thermiques sont les suivantes : les températures de l'eau en entrée et en sortie de chaque stack (4 températures par stack), la température de l'enceinte du système, et la température extérieure. Une bonne correspondance est ainsi obtenue entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les températures des stack et celle de l'enceinte (Figure 2-27 et Tableau 2-16).

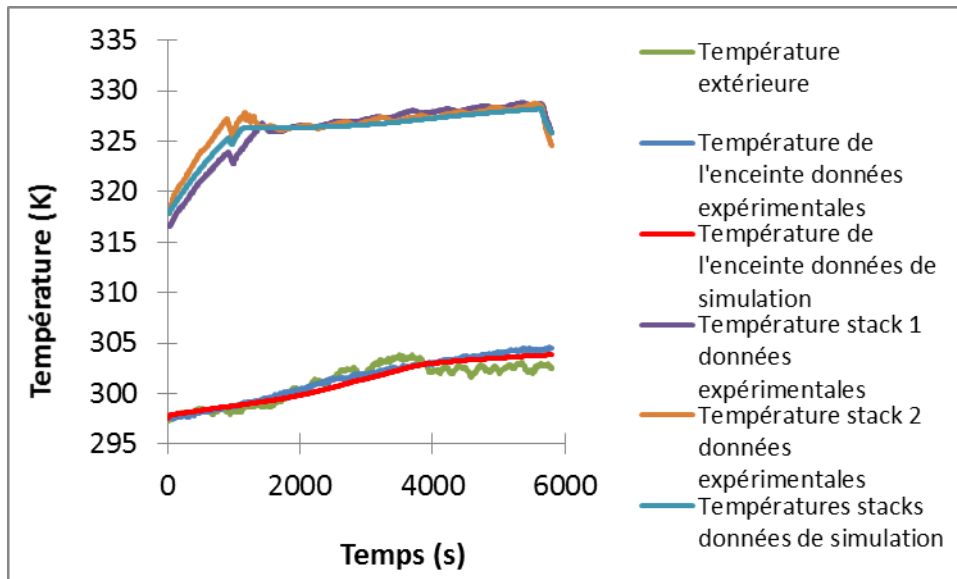


Figure 2-27 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes températures du système sur un profil nominal

	Température enceinte	Température Stack 1	Température Stack 2
Coefficient de corrélation	0.9921	0.9801	0.9719
MSE	1.87E-01	6.94E-01	4.51E-01
% erreur	0.1%	0.2%	0.1%

Tableau 2-16 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes températures du système sur un profil nominal

2.5.2.4 Bilan sur les performances du système

Les paragraphes précédents ont permis d'illustrer la fiabilité du modèle en ce qui concerne la description du comportement dynamique du système pour chaque domaine physique. A présent, la validation définitive du modèle passe par la comparaison des bilans énergétiques du système sur le profil nominal utilisé jusqu'à présent. La bonne correspondance entre les données expérimentales et celles du modèle en ce qui concerne la quantité d'hydrogène disponible en sortie du système, l'énergie électrique consommé et la consommation spécifique (respectivement 2%, 1.8% et 0.3% d'écart) est ainsi exposée au sein du Tableau 2-17. Le modèle développé est ainsi le premier modèle de la littérature validé sur le comportement global d'un système d'électrolyse (en opposition aux modèles existants où la phase de validation consiste souvent uniquement au calage de la courbe de polarisation du stack, et parfois à la validation du comportement thermique du stack).

	Hydrogène produit (Nm ³)	Energie consommée (kWh)	Consommation spécifique (kWh.Nm ⁻³)
Données expérimentales	6.11	43.34	7.09
Données simulations	5.99	42.58	7.11

Tableau 2-17 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les bilans énergétiques du système sur un profil nominal

2.5.3 Validation du modèle sur un profil intermittent

Ce processus de validation du modèle a permis d'obtenir un jeu de paramètres valable pour un profil nominal. Ce set de paramètres est ensuite utilisé sur un profil intermittent afin de vérifier la fiabilité du modèle et du processus d'identification des paramètres présentés au sein des paragraphes précédents. De la même manière que pour le profil nominal, les 1000 premières secondes de ce profil consistent en la phase de démarrage du système. Durant les 4000 secondes suivantes, le système fonctionne à son débit de production nominal d'hydrogène. Ensuite, les variations du débit de consigne de production d'hydrogène sont telles, qu'elles permettent de « simuler »¹⁶ l'alimentation du système d'électrolyse par une source électrique photovoltaïque.

La comparaison entre les données expérimentales et les données issues du modèle est réalisée pour chaque pas de temps de simulation (la durée du profil étant de 25000 secondes, la comparaison s'effectue sur 25000 points). De la même manière que pour le profil nominal, la validation de chaque domaine physique est effectuée et présentée séparément. La comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle sont exposées au sein des figures suivantes : (i) la Figure 2-28 pour la puissance électrique consommée par le système, (ii) la Figure 2-29 pour la pression du système (iii) la Figure 2-30 pour le débit d'hydrogène en sortie de système, (iv) la Figure 2-31 pour les différentes températures du système. Pour chacune de ces variables hormis le débit d'hydrogène en sortie de système, le modèle permet une représentation relativement proche de la réalité. Ce constat est appuyé par les données statistiques exposées au sein du Tableau 2-18. L'important écart obtenu en ce qui concerne le débit d'hydrogène en sortie de système est lié, comme précédemment, à la désynchronisation des phénomènes des vidange-remplissage des séparateurs entre l'expérimental et la simulation. Malgré cela, la comparaison des bilans énergétiques obtenus expérimentalement et par la simulation permet de démontrer la fiabilité du modèle (Tableau 2-19). On peut dès lors affirmer que le modèle permet de représenter avec fidélité le comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM.

¹⁶ Il est en effet important de rappeler ici que le dispositif expérimental est connecté au réseau et non pas à une source électrique intermittente. C'est l'intermittence de la consigne de production en hydrogène qui provoque l'intermittence du fonctionnement du système.

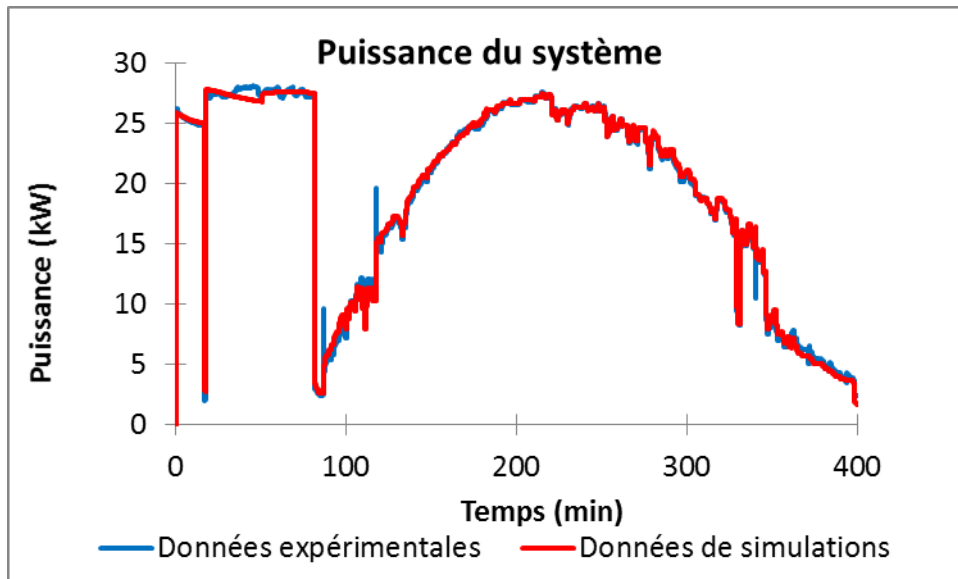


Figure 2-28 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance électrique du système sur un profil intermittent

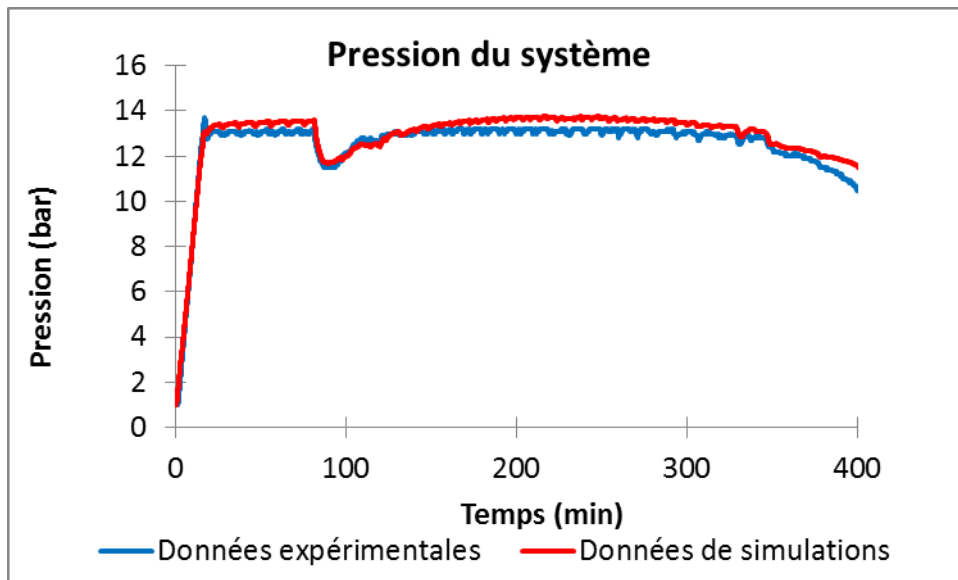


Figure 2-29 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la pression du système sur un profil intermittent

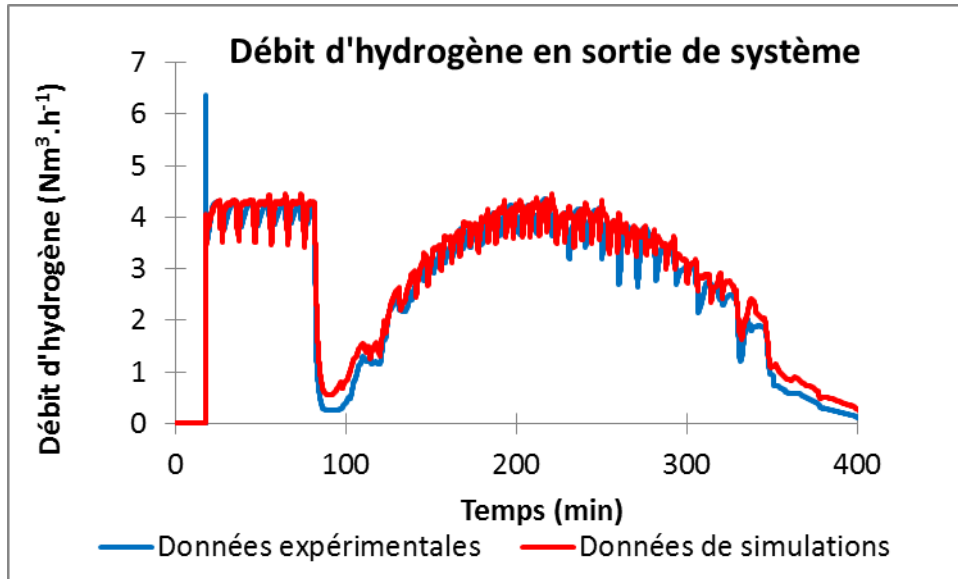


Figure 2-30 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour le débit d'hydrogène en sortie du système sur un profil intermittent

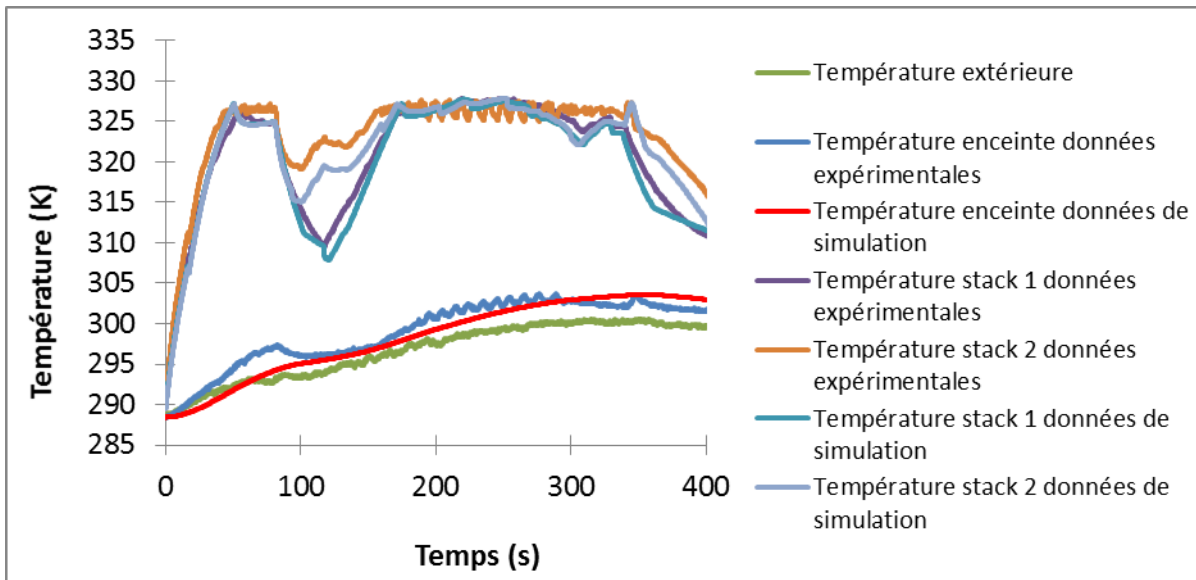


Figure 2-31 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes températures du système sur un profil intermittent

	Puissance du système	Pression du système	Débit H ₂ en sortie de système	Température enceinte	Température Stack 1	Température Stack 2
Coefficient de corrélation	0.9977	0.9853	0.9813	0.9692	0.9912	0.9702
MSE	3.18E-01	2.19E-01	1.06E-01	2.04E+00	1.55E+00	5.82E+00
% erreur	2.9%	3.6%	14.0%	0.4%	0.3%	0.6%

Tableau 2-18 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes variables d'état du système sur un profil intermittent

	Hydrogène produit (Nm ³)	Energie consommée (kWh)	Consommation spécifique (kWh.Nm ⁻³)
Données expérimentales	19,15	143,66	7,50
Données de simulation	19,13	143,75	7,51

Tableau 2-19 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les bilans énergétiques du système sur un profil intermittent

2.5.4 Validation du contrôle du système

La correspondance des données expérimentales et des données de simulation pour les différentes dynamiques du système impliquent que la partie hardware du système est bien représentée. En utilisant les résultats présentés précédemment, ce paragraphe spécifique permet de démontrer précisément que la partie contrôle du système est également bien représentée.

Tout d'abord, en ce qui concerne le contrôle du mode de fonctionnement, la phase de démarrage et son étape de pressurisation (avant qu'il y ait un débit d'hydrogène non nul en sortie du système, ce dernier doit monter en pression) est bien représentée. La puissance consommée durant cette phase (Figure 2-24), la vitesse de pressurisation du système (Figure 2-25), et le délai de production d'hydrogène (Figure 2-26) obtenus par la simulation sont concordants avec les données expérimentales. La phase de stand-by durant laquelle la pression du stack est maintenue, et la phase d'extinction durant laquelle le stack est dépressurisé et qui intervient une fois la durée de stand-by maximale est atteinte, sont également bien représentées. Ceci se vérifie à travers la pression du stack (Figure 2-32) et sa puissance consommée durant ces deux phases (Figure 2-34).

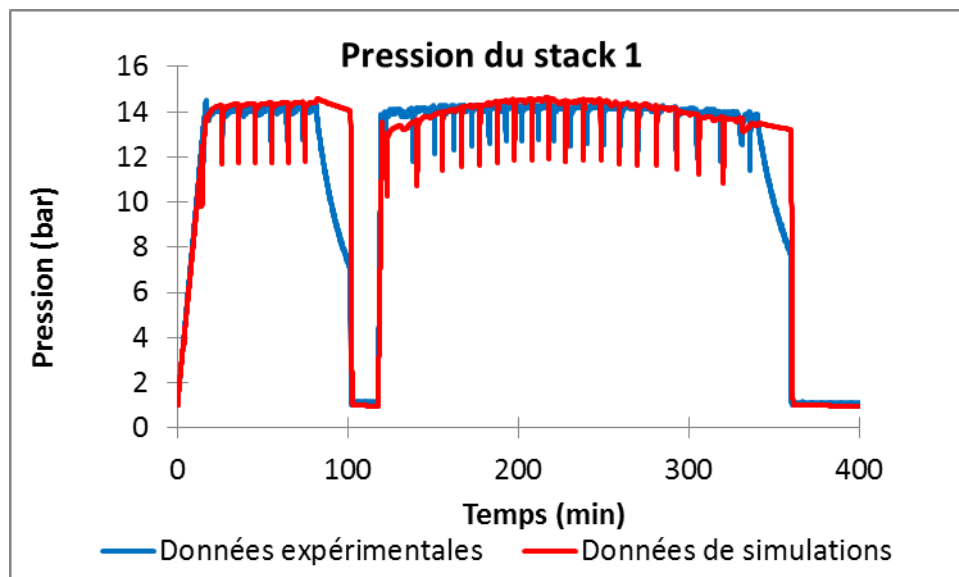


Figure 2-32 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la pression du stack 1 sur un profil intermittent

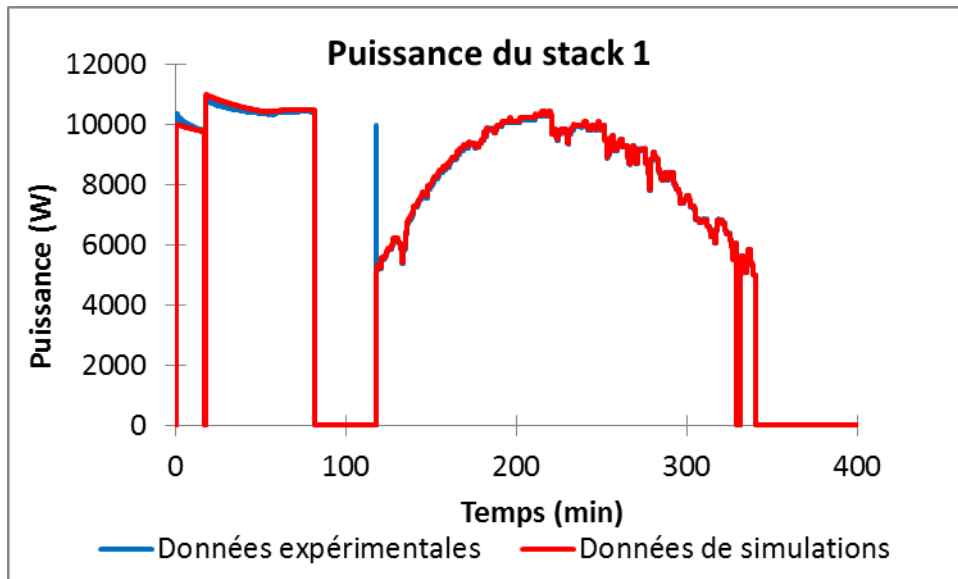


Figure 2-33 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance consommée par le stack 1 sur un profil intermittent

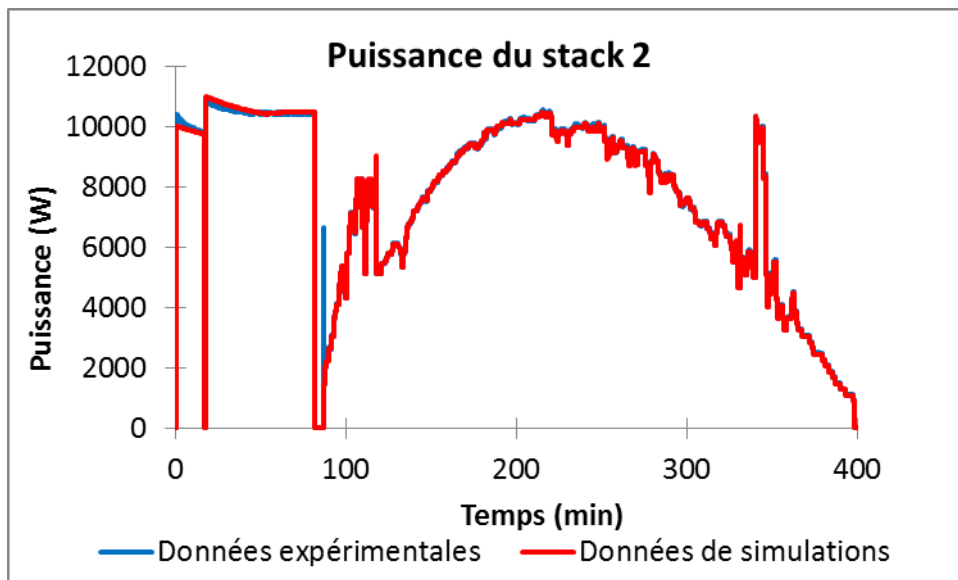


Figure 2-34 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance consommée par le stack 2 sur un profil intermittent

Ensuite, en ce qui concerne le contrôle de répartition de puissance, la répartition de la puissance entre les deux stacks est bien décrite (Figure 2-33 et Figure 2-34). Pour ce qui est de la répartition de puissance pour les composants auxiliaires, il n'y a pas de capteurs de puissance installés pour chacun des composants auxiliaires. Ainsi, le seul moyen de valider que la consommation des auxiliaires est correctement représentée est à travers la puissance totale consommée par le système (Figure 2-24 et Figure 2-28).

	Pression stack 1	Puissance stack 1	Pression stack 2	Puissance Stack 2
Coefficient de corrélation	0.9579	0.9991	0.9460	0.99570372
MSE	2.03E+00	3.36E-02	3.02E-01	7.91E-02
% erreur	8.7%	1.0%	3.1%	1.6%

Tableau 2-20 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les pressions et les puissances stacks sur un profil intermittent

Enfin, concernant le contrôle automatique, le contrôle des vannes « séparateur » et « réservoir » ne peut se vérifier, faute d'instrumentation suffisante, qu'à travers le phénomène de vidange-remplissage des séparateurs (fréquence du phénomène, chute de pression associée). La bonne représentation du contrôle des vannes de pressurisation « stack » et « système » se vérifie à travers la correspondance entre les données expérimentales et celles issues de la simulation pour ce qui est de la pression des stacks et de la pression du système (Figure 2-25, Figure 2-29 et Figure 2-32). La bonne représentation du contrôle du circuit de refroidissement se vérifie également à travers les données de température et le maintien de la température du stack en dessous de 55°C (Figure 2-27). Enfin, le contrôle de boucle de régulation électrique du stack se vérifie à travers la validation du temps de réponse de cette boucle de régulation (cf. annexe de ce chapitre).

2.5.5 Discussions et perspectives d'amélioration du modèle

Le modèle développé permet une bonne représentation globale de la dynamique du système. Néanmoins, des écarts demeurent entre les données expérimentales et celles issues des résultats de simulation. Ces écarts peuvent provenir des hypothèses de modélisation et de l'approche retenue. En effet, le modèle développé ne permet pas de rendre compte d'un certain nombre de phénomènes et d'impacts, notamment en cœur de cellule :

- La distribution des variables en cœur de cellule (température, densité de courant, pression) et leurs impacts sur le comportement global du stack
- La distribution entre les cellules, le comportement différencié de ces dernières et leurs impacts sur le comportement global du stack
- La dynamique des transferts de matière en cœur de cellule et les surtensions de diffusion
- Les problématiques diphasiques en cœur de cellule : (i) impact des bulles tels que les effets de recouvrement des sites actifs, l'augmentation de la résistance électrique de la cellule, la barrière à la diffusion, les chemins préférentiels pour le courant, les échauffements localisés, le dénoyage de l'électrode, etc. ; (ii) l'impact du débit de circulation d'eau sur le comportement des bulles : adhérence, coalescence et conditions fluidiques de détachement et d'évacuation des bulles au niveau des sites actifs et des interfaces électrode-canaux de distribution.
- Les problématiques d'écoulement diphasique entre le stack et le séparateur et les pertes de charge associées
- L'impact de la perméation des gaz sur l'efficacité du stack ainsi que sur les phénomènes de dégradation : intégration notamment de la recombinaison des gaz en cœur de cellule sur la base de données expérimentales consolidées.
- La dynamique des composants électriques auxiliaires : pompes, ventilateurs, refroidisseurs, etc.

Ces problématiques « stacks », bien qu'elles aient un impact sur le système complet, doivent être étudiées à l'échelle de la cellule, en adoptant une approche de modélisation bien plus fine que ce soit en termes d'échelle spatiale comme d'échelle temporelle. La nécessaire finesse de ces échelles se révèle néanmoins incompatible avec l'objectif de mener des simulations sur de longues périodes, potentiellement exploitables ensuite pour des analyses technico-économiques. Une perspective envisageable serait alors de développer un modèle stack à des échelles plus fines. L'intégration de ce modèle stack « fin » au sein du modèle « système » permettrait alors de comparer les différences de résultats obtenus en simulation sur des périodes de temps moyennement longues (de l'heure jusqu'à la semaine) et d'en conclure quant à l'influence de l'échelle de modélisation sur la représentation dynamique d'un système d'électrolyse PEM.

En conséquence, les pistes identifiées pour améliorer la fiabilité du modèle et sa capacité à représenter avec fidélité le comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM sont les suivantes :

- Développer un modèle à paramètres distribués pour certains composants, notamment le stack et l'enceinte du système afin d'obtenir, entre autres, une meilleure représentation du comportement thermique du système et de pouvoir réaliser des études précises concernant les impacts des composants auxiliaires sur le comportement du stack.
- Améliorer la modélisation de la partie fluide du système, notamment le stack et les pompes afin de prendre en compte les impacts des bulles et des problématiques diphasiques en cœur de cellule.
- Ne pas considérer les pompes, les refroidisseurs et les ventilateurs comme des sources idéales de flux et intégrer la modélisation de leurs parties électriques afin d'étudier plus précisément l'impact de leur dynamique sur le comportement du système (en termes de consommation électrique mais aussi et surtout en termes d'impact sur le comportement du stack).

En outre, en ce qui concerne la représentation de systèmes différents de l'installation modélisée, en particulier pour des systèmes de plus grande puissance, des ajustements sont forcément nécessaires, et ce à plusieurs niveaux :

- La réponse électrochimique des cellules : processus d'identification nécessaire car les paramètres électrochimiques dépendent des choix de conception de la cellule
- Le dimensionnement des stacks (aire des cellules, nombre des cellules)
- L'architecture du système : ajout de composants supplémentaires, notamment au niveau de la purification de l'hydrogène (condenseur, déoxo), répartition des composants auxiliaires spécifiques à chaque stack ou commun à tout le système, etc.
- Le dimensionnement des composants auxiliaires par rapport au dimensionnement des stacks et/ou du système complet : quels impacts sur leurs paramètres physiques (éléments capacitifs et éléments résistifs), leur puissance nominale, etc. ?
- Le système de contrôle : gestion des modes de fonctionnement, conditions nominales de fonctionnement, stratégies multistacks, nature des boucles de régulation et des correcteurs mis en place.

Etant donné la structure du modèle et son caractère évolutif, ces perspectives d'améliorations et ces ajustements notamment pour la représentation de système de plus grande puissance

peuvent faire l'objet de développements ponctuels très spécifiques pouvant s'intégrer très facilement dans le cœur du modèle existant.

2.6 Conclusions du chapitre et utilisation du modèle

Etant donné les limites de la littérature concernant la modélisation à l'échelle du système de la technologie d'électrolyse PEM, un modèle a été développé dans le cadre de ces travaux de thèse. Le développement de ce dernier s'est appuyé sur le formalisme Bond Graph et la méthodologie associée. Ce modèle a ensuite été transcrit en schéma-blocs intégrés sur Simulink® à travers une interface de simulation.

La phase de validation a permis ensuite de démontrer la fiabilité du modèle quant à la représentation du comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM de 27 kW. Le caractère novateur de ce modèle se situe non seulement dans l'approche retenue et la méthodologie suivie, applicable à tous types de systèmes technologiques, mais également dans sa capacité à représenter l'ensemble du système, son caractère multiphysique, ses différents composants (stack et auxiliaires) et toutes ses lois de contrôle associées.

La représentation de l'intégralité du système permet de visualiser de très nombreuses variables du système en plus d'avoir la main sur de très nombreux paramètres de conception et pas seulement sur la réponse électrochimique de la cellule comme c'est le cas pour la majorité des modèles existants. En effet, la méthodologie suivie a permis de constituer des bibliothèques de modèles pour chaque composant et loi contrôle sous les deux formats, Bond Graph et schéma-blocs. En conséquence, le modèle développé est adaptable¹⁷, à même de pouvoir représenter tous types de systèmes d'électrolyse PEM de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle avec un minimum d'adaptation. Etant donné sa nature flexible, des perspectives d'améliorations ont été identifiées et mises en évidence.

Développer un modèle n'étant pas une fin en soi mais un moyen de répondre à des problématiques, le travail de modélisation entrepris et les résultats qui en découlent doivent maintenant permettre de répondre aux questions posées quant à la conception du système pour un fonctionnement adapté à une sollicitation intermittente. Sa capacité à représenter et à prédire le comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM ayant été démontré, le modèle doit à présent constituer un outil d'analyse et d'aide à la conception de systèmes d'électrolyse PEM alimentés par une source électrique intermittente. Ses différentes utilisations sont présentées au sein des lignes suivantes.

D'une part, étant donné la capacité du modèle à représenter le comportement dynamique d'un système d'électrolyse, son utilisation à travers des simulations doit permettre de mener à bien l'analyse dynamique du système : identifier les enjeux liés à une sollicitation intermittente, comprendre les phénomènes et paramètres impactant le comportement du système et caractériser précisément ses performances (efficacité, flexibilité, qualité du service rendu) et ses contraintes de sûreté. Cette phase d'analyse permet ensuite d'identifier des vecteurs d'améliorations de performances, tant au niveau de l'architecture, du design du système, du

¹⁷ Son adaptabilité tient non seulement à la valeur des paramètres de dimensionnement des composants (volumes, aires, capacités thermiques, etc.) mais également au choix des modèles utilisables pour chaque composant et lois de contrôle du système.

dimensionnement des composants, du contrôle commande et des stratégies de pilotage. Ce travail sera présenté au sein du chapitre 3.

D'autre part, les propriétés structurelles des BG permettent d'obtenir des informations concernant l'observabilité, la commandabilité et la surveillabilité du système modélisé. Le modèle BG permet donc de faire du « model-based diagnosis » et d'optimiser le placement de capteurs afin d'améliorer les conditions de sûreté et de fiabilité du système d'électrolyse PEM. Ce genre d'étude et d'analyse est crucial pour un fonctionnement intermittent car les occurrences de fautes et de défaillance du système ont une probabilité plus importante de se produire. La présentation de ce travail est l'objet du chapitre 4.

3. CHAPITRE 3 : ANALYSE DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM

Table des matières

1.1	INTRODUCTION	128
1.2	ANALYSE DES DIFFERENTES DYNAMIQUES DU SYSTEME ET ENJEUX LIES A UN FONCTIONNEMENT INTERMITTENT	129
1.2.1	<i>Fonctionnement intermittent : quelles sources d'intermittence ?.....</i>	129
1.2.2	<i>Analyse des différentes dynamiques du système</i>	132
1.2.3	<i>Enjeux spécifiques liés à la perméation des gaz et à la production de vapeur..</i>	141
1.2.4	<i>Les problématiques spécifiques des phases d'arrêt-démarrage-stand-by</i>	146
1.2.5	<i>Temps de réponse du système, capacité de suivi de charge et nécessité de stockage tampon.....</i>	149
1.2.6	<i>Résumé des enjeux liés à un fonctionnement intermittent.....</i>	152
1.3	ANALYSE DETAILLEE POUR LES DIFFERENTES DYNAMIQUES ET LEURS ENJEUX ASSOCIES CONCERNANT LA CONCEPTION DU SYSTEME	153
1.3.1	<i>Définition des profils de sollicitation.....</i>	153
1.3.2	<i>Vecteurs de variations accessibles avec le modèle</i>	155
1.3.3	<i>Configuration de référence et premiers résultats</i>	156
1.3.4	<i>Comportement thermique.....</i>	160
1.3.5	<i>Comportement fluidique</i>	166
1.3.6	<i>Comportement électrique du système</i>	171
1.3.7	<i>Perméation des gaz</i>	176
1.3.8	<i>Synthèse des modifications de conception évaluées et perspectives</i>	179
1.4	SIMULATIONS LONG-TERME ET PERSPECTIVES POUR LA MISE EN ŒUVRE D'ANALYSES TECHNICO-ECONOMIQUES	182
1.4.1	<i>Simulations long-terme.....</i>	182
1.4.2	<i>Perspectives pour la mise en œuvre d'analyses technico-économiques</i>	184
1.5	CONCLUSIONS, CONTRIBUTIONS ET PERSPECTIVES.....	189

3.1 Introduction

Le chapitre précédent, dédié au développement du modèle et sa phase de validation, a permis de mettre en évidence : (i) la capacité du modèle à représenter avec fidélité le comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM ; (ii) de présenter les différentes utilisations du modèle. Le présent chapitre propose de s'attarder sur l'utilisation du modèle dans le but de réaliser l'analyse dynamique du comportement du système d'électrolyse PEM lorsqu'il est soumis à un fonctionnement intermittent.

Qu'entend-on par « analyse dynamique » ? La méthodologie suivie pour mener à bien cette dernière découle directement des objectifs de thèse et des besoins en modélisation présentés au sein du Chapitre 1, à savoir : (i) identifier les contraintes supplémentaires et les verrous technologiques et scientifiques éventuels liés à la sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM (que cette intermittence soit de l'ordre de la seconde, de la minute ou de l'heure) ; (ii) prédire le comportement et caractériser les performances de tels systèmes en conditions d'alimentation intermittente ; (iii) améliorer les performances de tels systèmes en termes d'efficacité, de flexibilité et de capacité de suivi de charge, et de fiabilité.

Cette analyse consiste ainsi à mettre en évidence l'impact de différents phénomènes, choix de conception, dimensionnement de composant, etc., sur le comportement global du système, dans le cadre de sollicitations intermittentes. Elle se veut quantitative et se base sur des indicateurs techniques relatifs : (i) aux performances du système, c'est-à-dire son efficacité, sa capacité de suivi de charge et sa flexibilité, ainsi que la qualité du service rendu au sens de la pureté des gaz fournis ; (ii) à la sûreté et la fiabilité du système¹⁸.

En conséquence, cette analyse dynamique et la manière dont elle retranscrite au sein de ce chapitre, est organisée en trois parties distinctes, représentatives des différentes échelles temporelles utilisées pour les différentes simulations. La première consiste à identifier les enjeux spécifiques liés à un fonctionnement intermittent, qu'elle que soit la source d'intermittence. Puisqu'elle traite de l'intermittence de la sollicitation du système, cette première analyse s'effectue à l'aide de simulations sur des courtes périodes de temps (de la seconde à l'heure).

La seconde partie propose une analyse détaillée des différentes dynamiques du système, en déterminant les leviers d'amélioration du système quant aux enjeux de conception identifiés précédemment. L'objectif est d'étudier le comportement du système en conditions réelles, c'est-à-dire en intégrant l'intermittence des conditions opératoires (jour-nuit, conditions météo). Par conséquent, cette seconde phase d'analyse fait appel à des simulations d'une durée de l'ordre de la semaine.

Enfin, la troisième partie consiste à mener des simulations de quelques conceptions de système particulières, le choix de ces quelques conceptions étant lié aux résultats obtenus précédemment. Ces simulations seront réalisées avec un profil solaire sur une durée d'une année afin de prendre en compte l'impact de l'intermittence inter saisonnière des profils

¹⁸ La durabilité du système et l'impact de son vieillissement ne seront pas traités au cours cette analyse, ou tout du moins uniquement de manière qualitative.

d'alimentation et des conditions opératoires. Les résultats obtenus, notamment la caractérisation précise de l'efficacité du système sur une année complète, pourront dès lors être intégrés dans des analyses technico-économiques.

3.2 Analyse des différentes dynamiques du système et enjeux liés à un fonctionnement intermittent

Avant de pouvoir identifier les enjeux liés à un fonctionnement intermittent d'un système d'électrolyse PEM, il est nécessaire de définir ce qu'est un fonctionnement intermittent. Une fois les précisions apportées sur les différentes sources d'intermittence pour le fonctionnement d'un système d'électrolyse PEM, l'analyse des différentes dynamiques du système est présentée à travers, notamment, l'évaluation des différents temps caractéristiques et de la réponse des différentes variables d'état à un échelon de consigne. Ensuite, les enjeux spécifiques à la perméation des gaz et à la production de vapeur en cœur de cellule sont abordés. Puis, les problématiques spécifiques aux différentes phases de fonctionnement du système (démarrage, extinction, stand-by) sont présentées. En outre, la capacité de suivi de charge du système est caractérisée. Cette caractérisation permet de démontrer la nécessité d'intégrer des stockages tampons afin de conférer au système plus de flexibilité. Enfin, le résumé des différents enjeux d'une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse sont résumés et permettent d'introduire la seconde partie du présent chapitre.

Certains modèles de la littérature permettent d'aborder quelques enjeux spécifiques (perméation des gaz, dynamique thermique, etc.), quasi exclusivement à l'échelle du stack. L'intérêt du modèle pour mener à bien cette première phase d'analyse est de pouvoir traiter l'ensemble des problématiques dynamiques à l'échelle du système et ainsi d'identifier et d'illustrer la problématique du temps de réponse du système lorsqu'il est soumis à une sollicitation intermittente du système. Il est nécessaire, enfin, de préciser que l'ensemble des résultats de simulations présentés au sein de cette partie sont obtenus à partir du modèle configuré tel qu'il a été validé. Ils sont donc représentatifs des particularités du dispositif expérimental. Néanmoins, de par le caractère adaptable et configurable du modèle, il est possible de mener à bien cette phase d'analyse pour d'autres systèmes particuliers. Par ailleurs, malgré ses particularités, l'installation disponible au CEA peut être considérée comme représentative de la conception et de l'architecture d'un certain nombre d'autres systèmes d'électrolyse PEM.

3.2.1 Fonctionnement intermittent : quelles sources d'intermittence ?

L'intermittence de la source électrique n'est pas la seule source d'intermittence considérée au sein de cette analyse dynamique. En effet, l'intermittence de la sollicitation d'un système d'électrolyse PEM peut provenir soit de la source électrique, soit de sa consigne de production d'hydrogène. Ces deux cas se distinguent de par la variable de consigne du système, respectivement consigne en puissance consommée ou consigne en production d'hydrogène. Les lignes suivantes permettent d'explicitier ces différentes sources d'intermittence et les architectures système qui en découlent.

D'une part, dans le cas où la consigne du système est une consigne en débit de production d'hydrogène, le niveau de consommation du système est une conséquence du point de consigne reçu par ce dernier. Par conséquent, la source électrique alimentant le système doit

être capable de fournir en permanence la puissance consommée par celui-ci. La puissance disponible de la source électrique ne représente donc pas une contrainte pour le fonctionnement du système. Pour autant la consigne de production d'hydrogène du système peut être également définie de telle sorte que la puissance consommée par le système soit nécessairement inférieure à la puissance disponible de la source électrique. Ce cas est ainsi valable pour les sources électriques suivantes : (i) connexion à un réseau électrique ; (ii) connexion à une centrale électrique dont le niveau de production n'est pas pilotable (centrale PV, centrale éolienne, etc.), non intégralement dédiée à l'alimentation du système d'électrolyse (centrale soutenue par un réseau électrique pour absorber ou fournir de la puissance, ou centrale dont le niveau de puissance sera toujours supérieure à la puissance consommée par le système d'électrolyse). La consigne de production d'hydrogène peut être imposée soit par l'utilisateur, soit par le contrôle haut-niveau de la chaîne énergétique dans laquelle le système d'électrolyse est intégré (en fonction de la puissance disponible, du besoin en hydrogène, etc.). Ainsi, la variabilité des besoins en hydrogène de l'utilisateur ou la variabilité des conditions opératoires de la chaîne énergétique dans laquelle est intégré le système d'électrolyse implique une sollicitation intermittente de ce dernier.

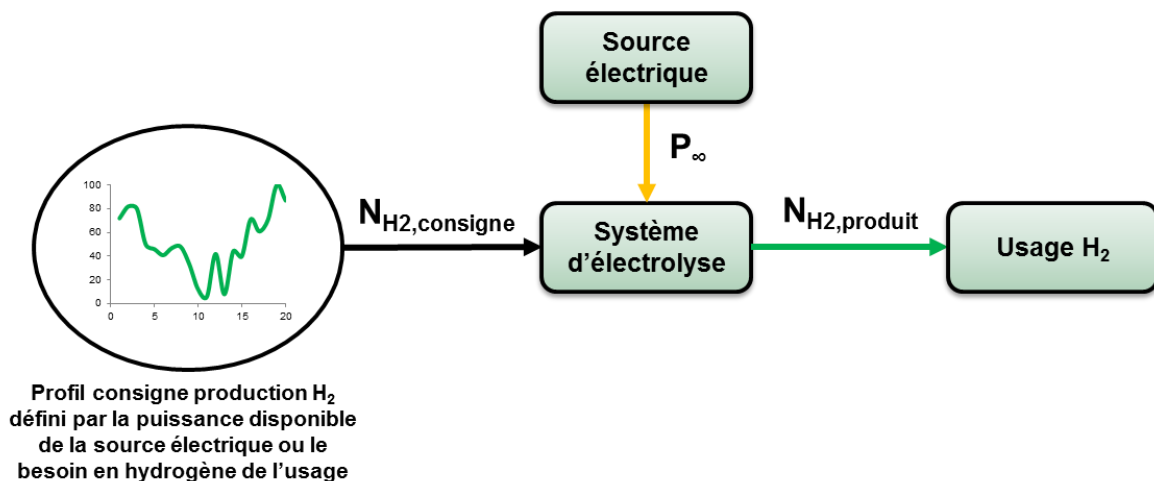


Figure 3-1 : Pilotage du système d'électrolyse en consigne de production d'hydrogène

D'autre part, dans le cas où la consigne du système est une consigne en puissance, la production d'hydrogène est une conséquence de cette dernière. Ainsi, ce n'est pas à la production d'électricité de s'adapter mais bien à la demande (consommation électrique du système d'électrolyse). Cette configuration implique des contraintes supplémentaires puisque le contrôle du système d'électrolyse doit être suffisamment performant pour adapter la puissance consommée en fonction de la puissance délivrée par la source électrique. Ce cas est ainsi valable dans le cas d'une connexion directe d'un système d'électrolyse à une source électrique dont la puissance produite est contrainte et décorrélée du fonctionnement du système. Pour ce type de sources électriques on notera les configurations suivantes : (i) connexion à une centrale électrique dont l'intégralité de la production est dédiée au fonctionnement du système d'électrolyse, (ii) connexion à un réseau électrique afin d'assurer des services réseaux, (iii) connexion à une centrale électrique hybride au sein duquel l'électrolyseur doit adapter sa puissance instantanément en fonction des consignes de l'EMS (moyen de stockage réversible avec présence également d'une pile à combustible ou valorisation alternative de l'énergie électrique).

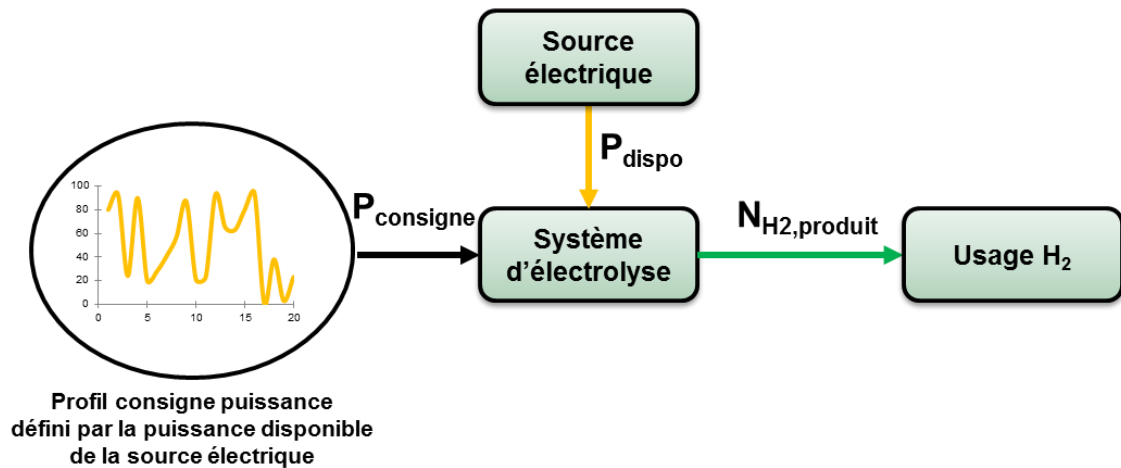


Figure 3-2 : Pilotage du système d'électrolyse en puissance

En résumé, l'intermittence du système est liée à la consigne de production d'hydrogène ou liée à la puissance disponible en entrée. Bien que l'on puisse parler de fonctionnement intermittent du système d'électrolyse dans les deux cas, ils ne présentent pas du tout les mêmes contraintes : dans un cas la puissance de la source électrique paraît infinie pour le système d'électrolyse, alors qu'elle est bornée dans le second.

Par ailleurs, ces deux cas ne présentent pas nécessairement les mêmes contraintes en termes de variabilité de la consigne. En effet, selon la nature de la source électrique et du type de pilotage, les variations de la consigne ne possèdent pas les mêmes temps caractéristiques. En particulier, les variations de puissance en sortie d'une centrale éolienne ou photovoltaïque sont de natures différentes que ce soit en termes d'amplitude ou de temps caractéristiques [176–178]. Néanmoins, dans tous les cas, un échantillonnage ou un pas de temps de l'ordre de la seconde apparaît suffisant afin de prendre en compte une grande partie du caractère intermittent de ces sources électriques particulières [178].

Dans le cadre de la thèse, on ne se contentera pas d'évoquer les problématiques d'intermittence liée à une connexion directe à une source électrique renouvelable, mais les problématiques liées à tous les cas impliquant un fonctionnement intermittent du système d'électrolyse : services réseaux, intermittence du besoin en hydrogène provoquant l'intermittence de la consigne de production du système, etc.

Le dispositif expérimental présenté au chapitre 2 est connecté au réseau électrique triphasé et piloté en consigne de débit de production d'hydrogène (Cf. Chapitre 2). La représentation d'un même système d'électrolyse, piloté en puissance peut se faire de plusieurs manières. Le choix réalisé ici est le suivant : il consiste à intégrer une boucle de régulation sur la puissance du système permettant d'obtenir une valeur de consigne de production en hydrogène.

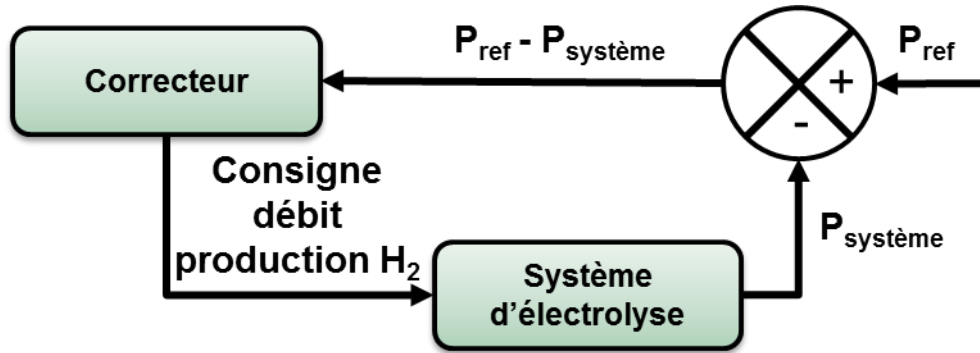


Figure 3-3 : Schéma de la boucle de régulation intégrée pour la représentation d'un système piloté en puissance

3.2.2 Analyse des différentes dynamiques du système

Cette première phase d'analyse consiste à évaluer la dynamique des différentes variables qui conditionnent le fonctionnement du système (pression, température etc...) afin de déduire ce qu'implique la sollicitation intermittente du système d'électrolyse sur les différentes dynamiques du système.

3.2.2.1 Méthodologie d'analyse

Une méthodologie particulière est utilisée afin de mettre en œuvre cette première phase d'analyse. Cette méthodologie repose d'une part sur l'analyse des constantes caractéristiques des différentes variables d'état du système ; d'autre part, sur des résultats de simulations consistant à évaluer le temps de réponse des différentes variables. L'analyse des différentes constantes de temps pour chaque domaine physique repose sur l'évaluation des paramètres R et C du modèle Bond Graph du système, sans passer par la simulation [158,150]. Etant donné la nature couplée des différentes dynamiques du système, les différentes constantes de temps sont calculées et considérées de manière découplées. Le calcul des constantes dynamiques à partir des modèles Bond Graph se fait à travers l'estimation des gains des boucles causales. Une boucle causale est un chemin causal fermé mixte entre des éléments de type R, C et I. Un chemin causal quant à lui est une succession de jonctions, d'éléments et de liens parcourus en propageant une information, soit l'effort en se déplaçant vers le trait causal, soit le flux en se déplaçant dans le sens opposé au trait causal, liant un élément de l'ensemble {Se, Sf, I, R, C} à un élément de l'ensemble {De, Df, I, R, C}. Le gain d'une boucle causale se calcule selon l'équation (179).

$$B_j = (-1)^{n_0 + n_1} \prod_i (m_i^{k_i})^2 \prod_j (r_j^{l_j})^2 \prod_k g_k \quad (179)$$

Avec m_i (respectivement r_j) le module du $i^{\text{ème}}$ TF (respectivement $j^{\text{ème}}$ GY), avec un exposant k_i (respectivement l_j) qui vaut +1 ou -1 suivant la causalité du TF_i (respectivement GY_j), $n_0 + n_1$ le nombre de changements d'orientation des demi flèches aux jonctions 0 (respectivement 1) quand on suit la variable flux (respectivement effort), g_k le gain (ou transmittance) de l'élément R, C, ou I traversé par la boucle causale, qui dépend de la causalité qui lui est affectée.

Par ailleurs, les constantes de temps des systèmes d'électrolyse PEM (tirées de la littérature), des phénomènes considérés en stationnaire au sein du modèle sont également analysées. En effet, afin de bien identifier ce qui impose la dynamique du système d'électrolyse, il a été nécessaire de négliger les régimes transitoires des phénomènes dont la dynamique est rapide (par rapport au temps de réponse de l'ensemble du système) et ayant par conséquent peu d'influence sur la réponse globale du système à des sollicitations intermittentes. Ainsi, dans la phase de développement du modèle, une analyse préalable des constantes caractéristiques pour les différentes dynamiques du système a été effectuée.

Les temps de réponse, quant à eux, sont évalués à travers la simulation de la réponse des différentes variables à des échelons de consigne. Ils sont déterminés graphiquement en considérant le temps écoulé entre l'échelon de consigne et le moment où la variable suit définitivement sa valeur de consigne à plus ou moins 5%. L'évaluation de ces temps de réponse est réalisée pour les différentes dynamiques du système, à savoir la dynamique pneumatique, la dynamique hydraulique, la dynamique thermique et la dynamique électrique. A moins d'une indication contraire, le pas de temps retenu pour mener à bien ces simulations est de 0.1 seconde. En outre, bien que certains de ces résultats aient pu être obtenus par le biais de données expérimentales, la simulation présente un intérêt majeur pour mener à bien cette analyse. En effet, la simulation permet d'obtenir les résultats de manière très rapide, de s'affranchir des conditions opératoires afin d'obtenir des résultats pour toute la gamme de fonctionnement désirée, et de s'affranchir de l'instrumentation du dispositif expérimental en observant des variables non mesurées ou non mesurables sur le système réel.

3.2.2.2 Analyse des constantes de temps et phénomènes considérés en stationnaires au sein du modèle

L'ensemble des constantes de temps, qu'elles soient calculées ou estimées, sont présentées au sein du Tableau 3-1.

Dynamiques considérées		Constante de temps calculées ou évaluées (s)
Thermique	Stack	3000
	Séparateurs	3000
	Circuits recirculation	600
	Echangeur	75
	Circuit de froid	5
	Enceintes	400
Pneumatique	Séparateurs	3.55
	Colonne purification	25.82
Hydraulique Séparateurs		12.5
Electrique		Inférieur à 0.1 seconde
Electrochimique		Inférieur à 0.1 seconde

Tableau 3-1 : Constantes de temps calculées ou évaluées des différentes dynamiques du système

Les valeurs des constantes de temps électriques et électrochimiques du stack d'électrolyse indiquent que ce dernier ne présente pas de limites intrinsèques pour la capacité de suivi de charge (peu importe le caractère intermittent de la source électrique et sa fréquence caractéristique d'intermittence). En revanche, les dynamiques fluidiques, pneumatiques et

thermiques sont bien plus lentes et peuvent être dès lors limitantes dans la capacité du système à suivre sa consigne de fonctionnement en maximisant son efficacité. Dès lors, la phase d'analyse présentée au sein des paragraphes suivants est focalisée sur ces phénomènes fluidiques, pneumatiques et thermiques et les enjeux de conception associés quant à un fonctionnement intermittent du système d'électrolyse.

3.2.2.3 Phénomènes pneumatiques

Les gaz produits par le stack ne sont pas instantanément disponible en sortie de système. Ils passent tout d'abord par les séparateurs et par les différents composants constituant le système de purification de l'électrolyseur. Le système de purification installé sur le dispositif expérimental consiste uniquement en un sécheur permettant de réduire et d'éliminer la fraction vapeur de l'hydrogène. Pour autant, d'autres composants sont susceptibles d'être installée sur un système d'électrolyse PEM, tel que des condenseurs, des déoxo, etc.

Ces différents composants font office d'éléments d'accumulation et provoquent ainsi un temps de réponse entre le moment où le débit de production du stack varie et le moment où cette variation est répercutée sur le débit en sortie du système (Figure 3-4).

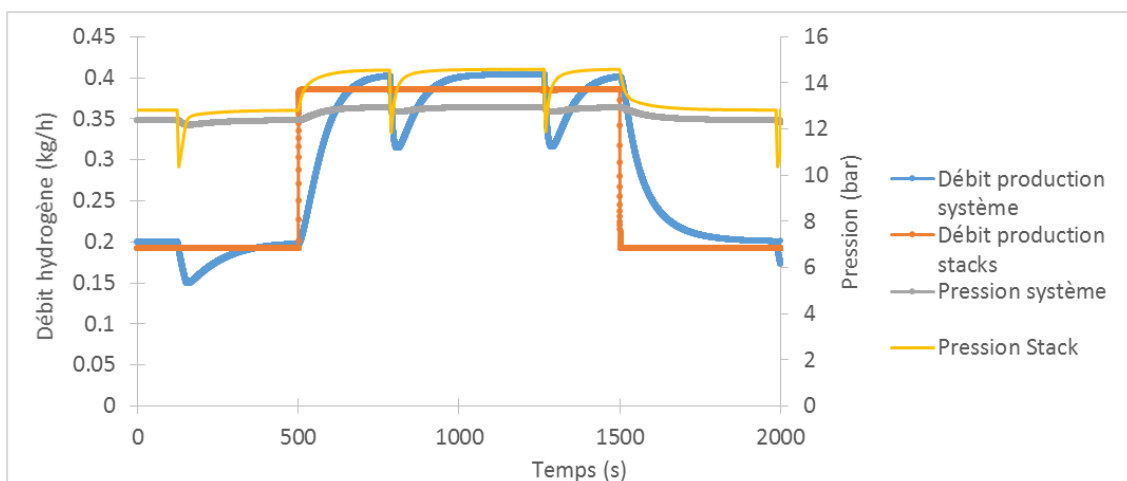


Figure 3-4 : Temps de réponse fluide du système pour un échelon de consigne système de 50% à 100% puis de 100% à 50%¹⁹

Les variations observées sur la Figure 3-4 sont liées aux phénomènes de vidange-remplissage des séparateurs (cf. paragraphe 3.2.2.4). Le temps de réponse fluide du système est de l'ordre de 150 secondes. Ce temps de réponse est imputable aux volumes disponibles au sein des circuits de gaz du système d'électrolyse : séparateurs, tuyaux, unités de purifications, etc. En particulier, sur le dispositif expérimental ce temps de réponse provient essentiellement de l'unité de purification (colonne d'adsorption pour éliminer l'eau de l'hydrogène), surdimensionnée par rapport à la taille du système. Ce surdimensionnement implique un très

¹⁹ Du fait de la dynamique fluide du système et des phénomènes de vidange-remplissage des séparateurs, abordés au sein du paragraphe 3.2.2.4, le débit de production système est par moment supérieur au débit de production des stacks (alors qu'il devrait être inférieur du fait notamment de la perméation des gaz). Pour autant, conformément à ce qui est attendu, la quantité totale d'hydrogène produite par les stacks est bien supérieure à la quantité d'hydrogène disponible en sortie de système (0,294 kg contre 0,292 kg). Par ailleurs, du fait de ces phénomènes de vidange-remplissage des séparateurs, la pression « stack » peut être momentanément inférieure à la « pression système ». Ainsi Afin des clapets anti-retour sont nécessairement installés sur le système afin d'éviter un phénomène « d'aller-retour » des gaz.

grand volume par rapport au débit de production d'hydrogène du système et donc un temps de retard fluide relativement important. Afin d'optimiser ce temps de réponse, il est nécessaire de réduire le temps de réponse fluide du système et donc de réduire les volumes disponibles au sein des circuits de gaz. La réduction de volume ne doit pas se faire au détriment de critères de sûreté ou de qualité de gaz en sortie de système. La valeur de ce temps de réponse étant importante quant à la capacité de suivi de charge du système lorsqu'il est piloté en consigne de production d'hydrogène (cf. paragraphe 3.2.5), le dimensionnement des circuits de gaz représente donc un enjeu de conception important.

Par ailleurs, on s'aperçoit que le niveau de pression du système n'est pas le même selon le débit de consigne de production du système. En effet, la régulation de la pression du système se fait à travers un déverseur. Ce dernier permet de fixer la pression en amont à 13 bars pour le niveau de débit nominal de production d'hydrogène. Sa caractéristique n'étant pas une droite verticale mais une courbe, la pression du système diminue avec son débit de production (Figure 3-5).

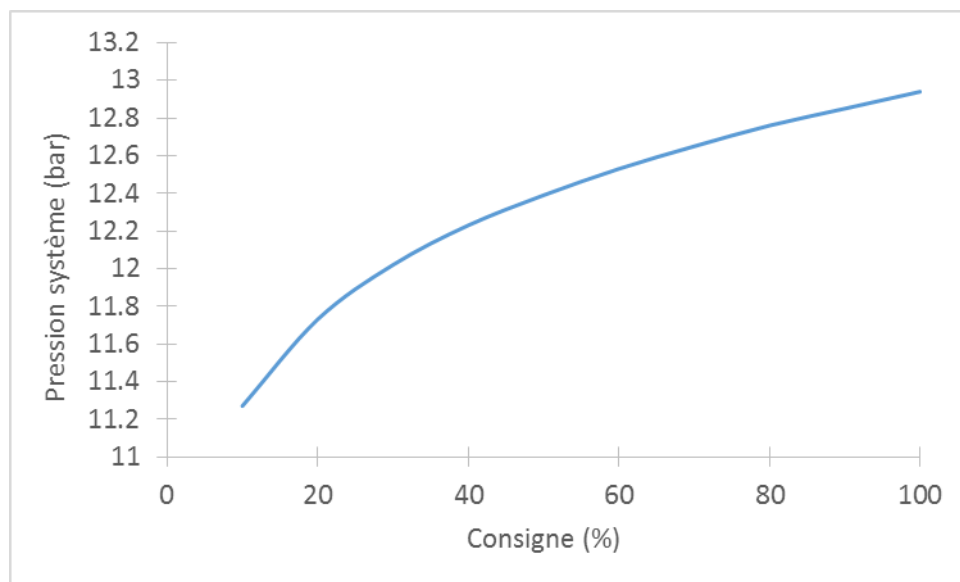


Figure 3-5 : Evolution de la pression du système en fonction de la consigne de production d'hydrogène en régime permanent

3.2.2.4 Phénomènes hydrauliques

La consommation d'eau côté anode, associé au phénomène de migration de l'eau de l'anode vers la cathode implique que le niveau d'eau dans le séparateur oxygène diminue alors qu'il augmente dans le séparateur hydrogène (Figure 3-6).

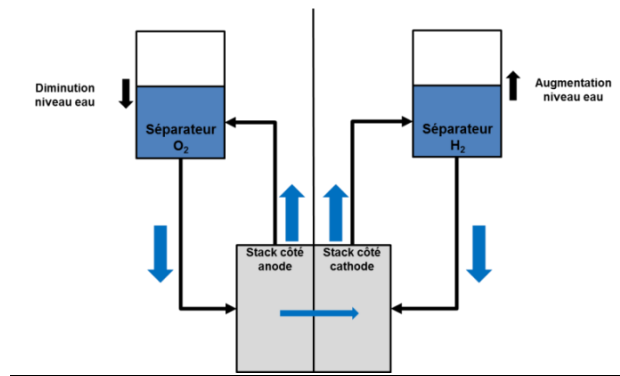


Figure 3-6 : Illustration de la problématique liée à la migration de l'eau en cœur de cellule PEM

Afin d'éviter la présence d'eau liquide dans les circuits de gaz et de gaz dans les circuits de circulation d'eau alimentant le stack, les niveaux d'eau sont régulés. Ainsi, le séparateur oxygène est régulièrement alimenté par le réservoir d'eau purifiée et par les vidanges du séparateur hydrogène, qui ont pour but de rééquilibrer les niveaux d'eau respectifs des deux circuits d'eau. La fréquence de ces phénomènes de vidanges et remplissages augmentent avec la consigne. Ils sont illustrés au sein de la Figure 3-7.

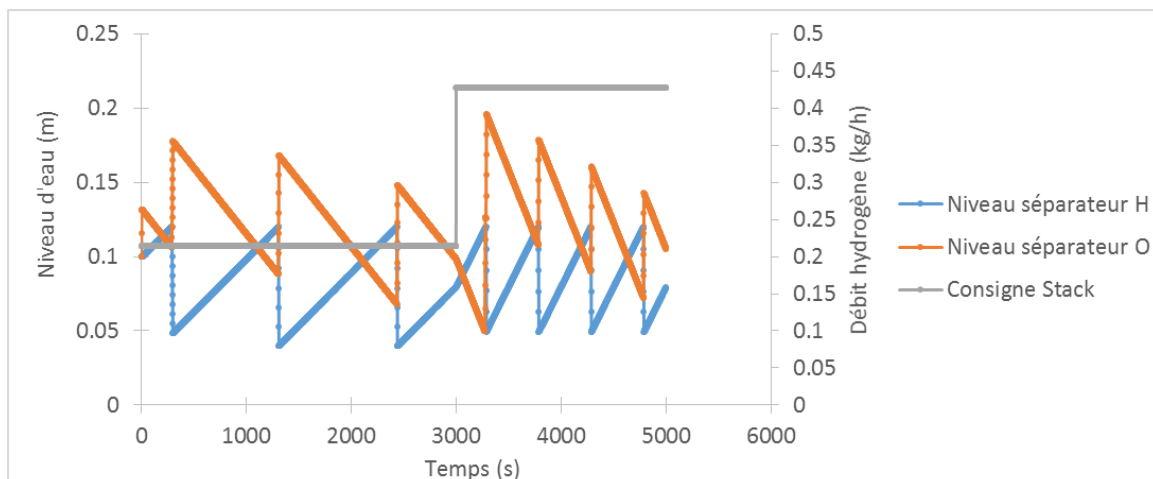


Figure 3-7 : Phénomènes de vidanges et remplissages des séparateurs pour un échelon de consigne stack de 50% à 100%

Ces phénomènes de vidanges et remplissages ont un impact, non seulement, sur la pression du système et donc sur le débit de production du système, mais également sur la température du système (la température du réservoir d'eau étant égale à la température extérieure). Ces impacts sont respectivement illustrés au sein de la Figure 3-8, la Figure 3-9 et la Figure 3-10.

Les décrochages périodiques du débit de production d'hydrogène liés à ces phénomènes de remplissage-vidange sont de l'ordre de 15% en régime nominal. Les régimes transitoires provoqués par ces phénomènes ont une durée similaire au temps de réponse fluide observé précédemment. Ainsi, ces phénomènes de remplissage-vidange ont un impact négatif sur la capacité du système à suivre la consigne en débit de production d'hydrogène du fait de ces décrochages périodiques. La réduction de cet impact (en termes de fréquence et d'amplitude) passe notamment par la modification de la régulation des niveaux d'eaux dans les séparateurs (niveaux seuils du déclenchement des vannes, boucle PID au lieu d'une boucle TOR) et la modification du dimensionnement des vannes (en termes de résistance

hydraulique) et des séparateurs (en termes de surface et de volume). Cette analyse dynamique présente donc un intérêt particulier pour le dimensionnement de ces équipements et pour fixer les niveaux seuils de déclenchement des vannes.

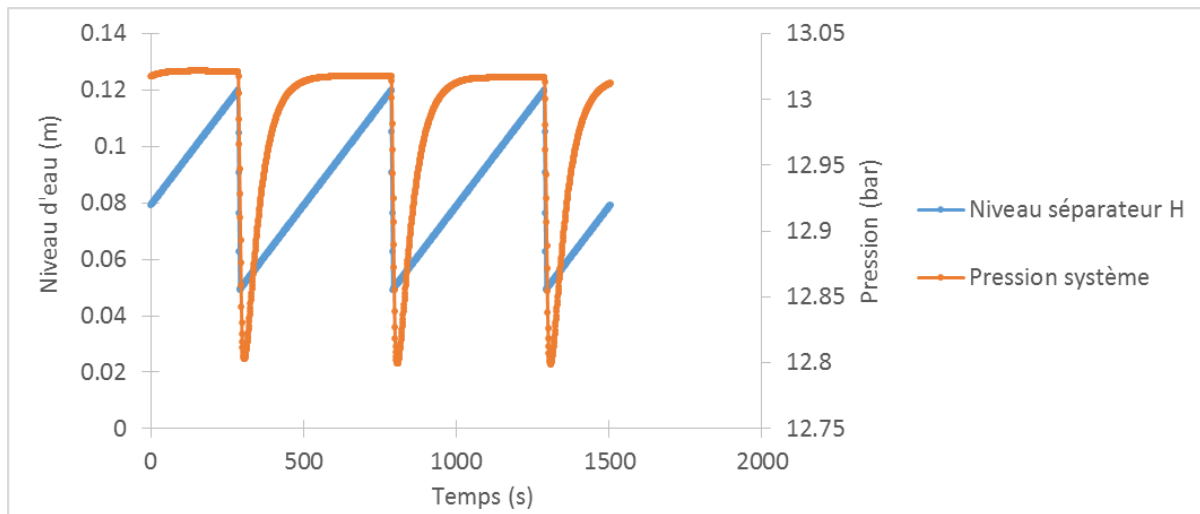


Figure 3-8 : Impact de la vidange du séparateur hydrogène sur la pression du système

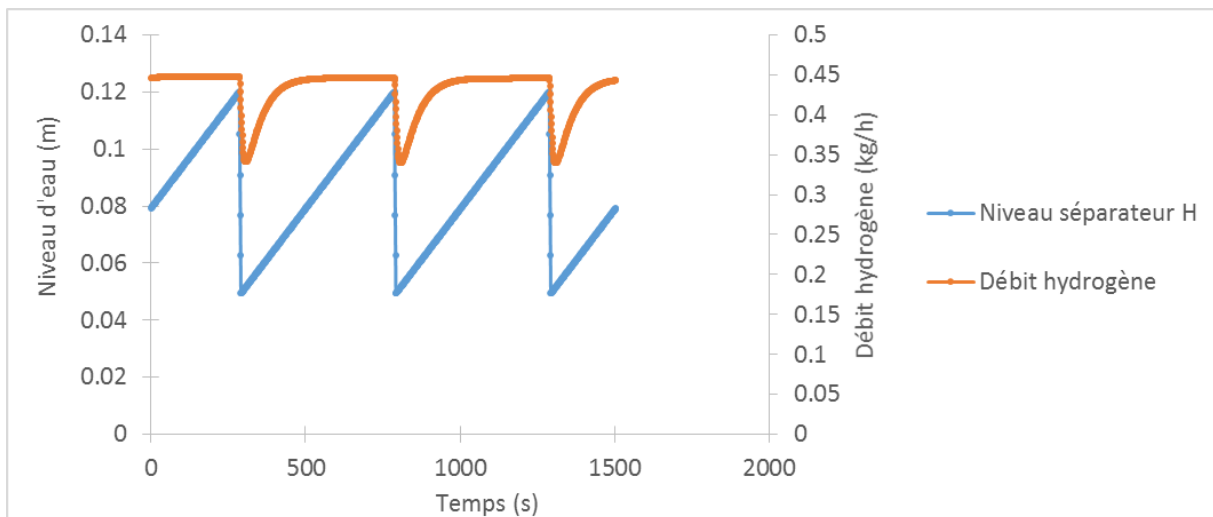


Figure 3-9 : Impact de la vidange du séparateur hydrogène sur le débit d'hydrogène en sortie de système

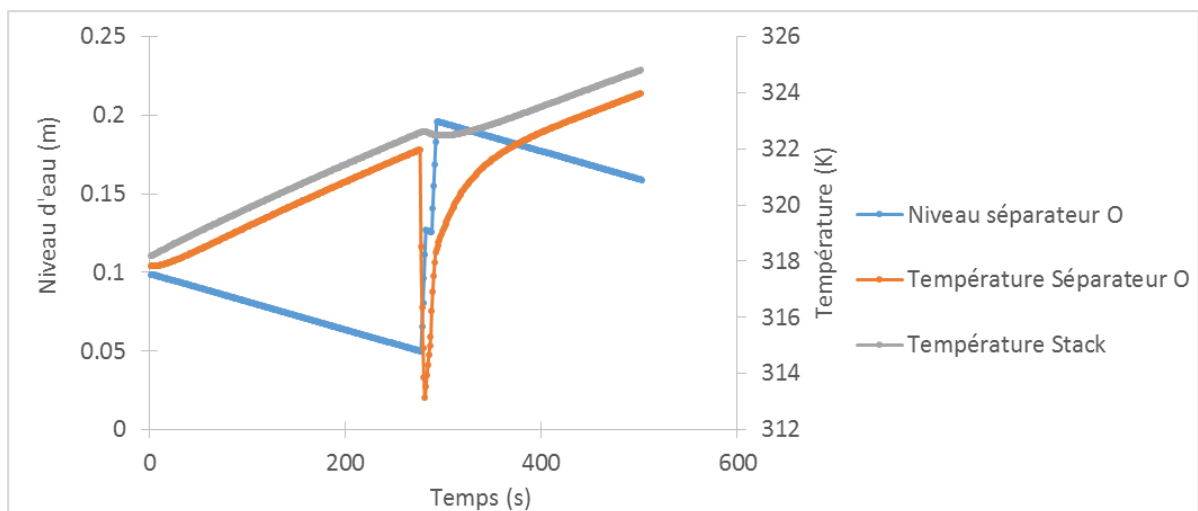


Figure 3-10 : Impact du remplissage du séparateur oxygène sur sa température et celle du stack

3.2.2.5 Phénomènes thermiques

La température du stack impacte son efficacité de conversion électrochimique (démonstré par ailleurs). Par conséquent, le fonctionnement du stack à une température inférieure à sa température nominale entraîne des pertes d'efficacité du système, non négligeables. A titre d'exemple, la consommation spécifique d'un stack à différentes températures est représentée au sein de la Figure 3-11.

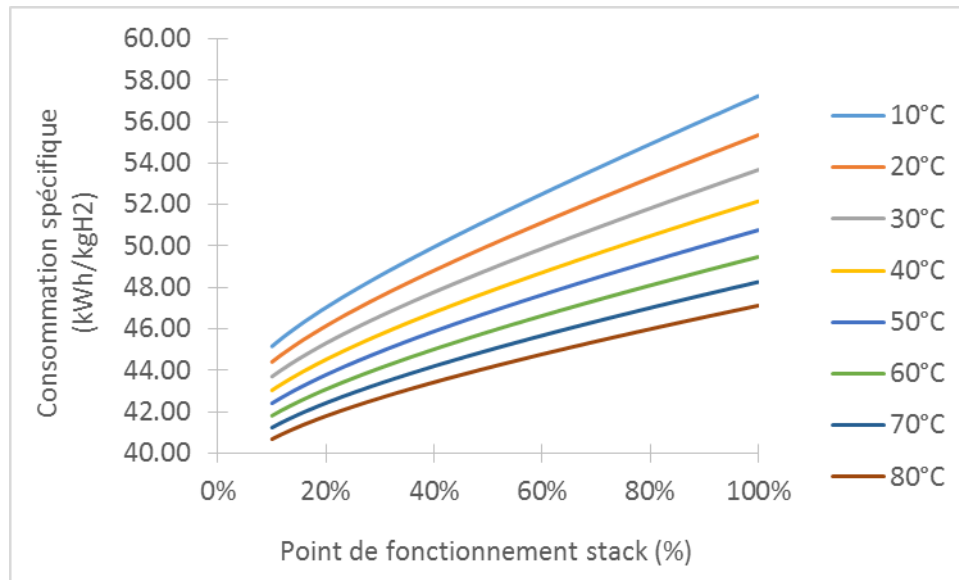


Figure 3-11 : Consommation spécifique du stack pour différentes températures

Par ailleurs, les constantes de temps caractéristiques de ces phénomènes thermiques, calculées précédemment, indiquent que la montée en température d'un système d'électrolyse PEM est relativement longue. Un fonctionnement intermittent, incluant de nombreuses phases d'arrêt-démarrage, implique que le système fonctionne sur de longues périodes de temps à des températures inférieures à sa température nominale de fonctionnement. Cela entraîne des pertes d'efficacité par rapport à un fonctionnement à puissance nominale qu'il est nécessaire de quantifier. Cette caractérisation peut être réalisée à travers la mise en œuvre de protocoles expérimentaux [119]. La modélisation et la simulation permettent de s'affranchir des spécificités d'un système particulier et d'obtenir des résultats très rapidement pour toute une gamme de conditions opératoires (température extérieure). La réponse de la température du stack pour un échelon de consigne, et ce pour différentes températures extérieures est présentée au sein des Figure 3-12 et Figure 3-13. L'impact du niveau de consigne pour une température extérieure de 20°C est lui présenté au sein des Figure 3-14 et Figure 3-15. Le profil de consigne utilisé pour obtenir ces différents graphes est le suivant : fonctionnement à régime nominal de 0 à 20000 secondes puis consigne à 0% jusqu'à la fin de la simulation. Ces résultats permettent d'en déduire le temps de réponse thermique, de l'ordre de 6000 secondes, et de confirmer le fait que la dynamique thermique d'un système d'électrolyse PEM est relativement lente.

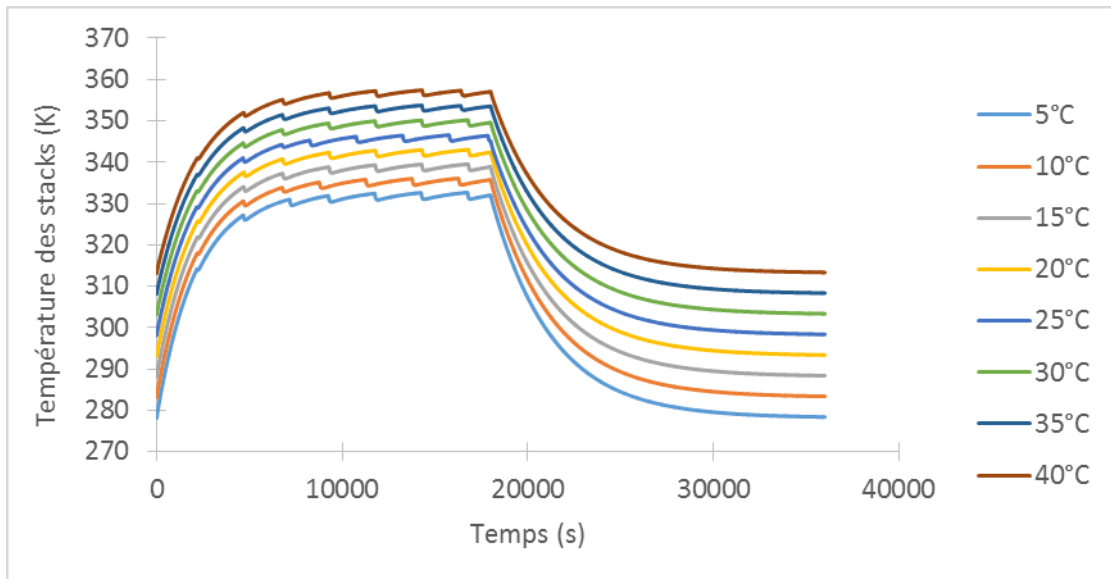


Figure 3-12 : Réponse de la température du stack à un échelon de consigne sans régulation thermique pour différentes températures extérieures

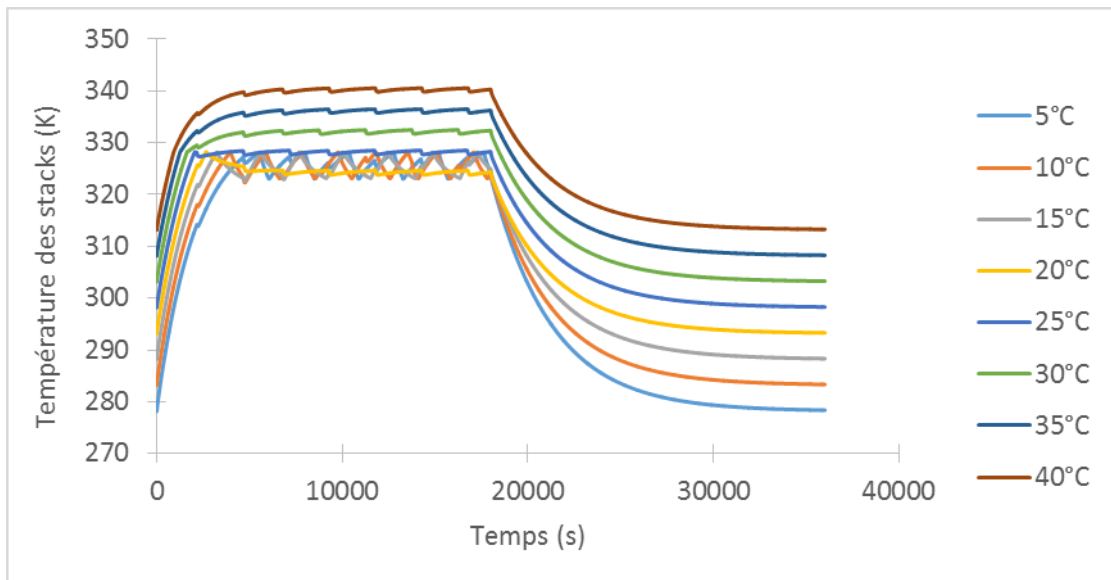


Figure 3-13 : Réponse de la température du stack à un échelon de consigne avec régulation thermique pour différentes températures extérieures

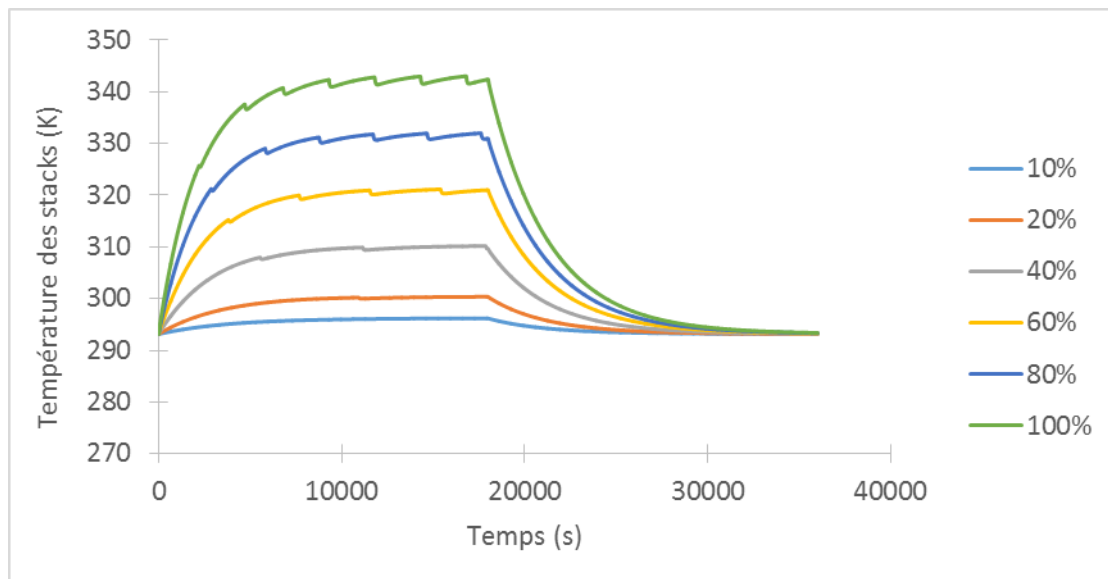


Figure 3-14 : Réponse de la température du stack à différents échelons de consigne sans régulation thermique et pour une température extérieure égale à 20°C

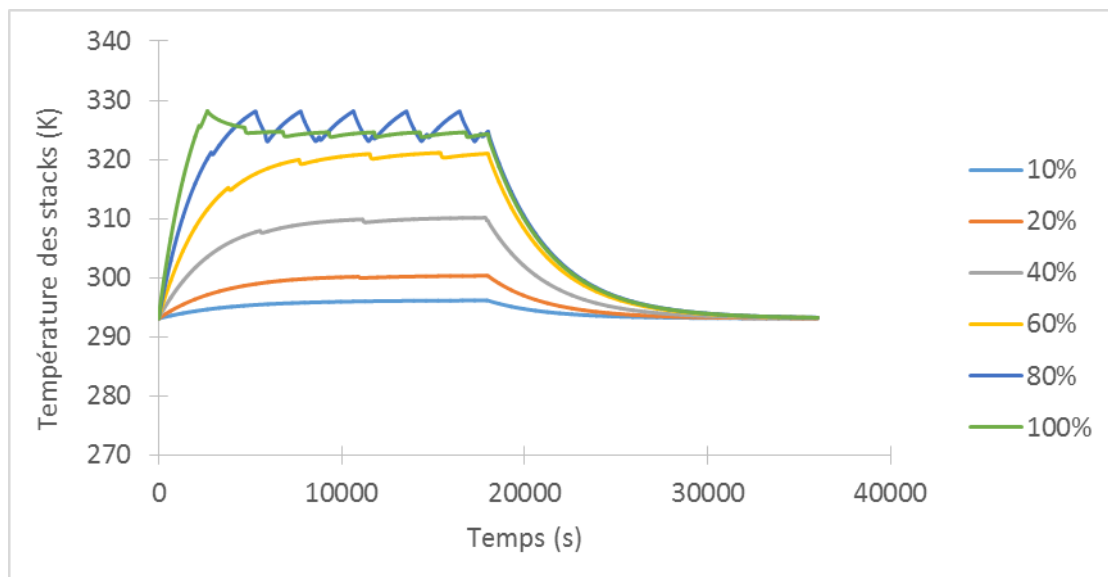


Figure 3-15 : Réponse de la température du stack à différents échelons de consigne avec régulation thermique et pour une température extérieure égale à 20°C

Ces résultats sont présentés à la fois lorsque la régulation thermique du système est activée et lorsqu'elle ne l'est pas. Pour rappel, le contrôle mis en place sur l'installation en ce qui concerne la régulation de la température des stacks est de type TOR (Tout ou Rien) avec une mise en route du circuit de refroidissement lorsque la température du stack atteint 55°C, et son arrêt lorsque cette température redescend à 50°C.

Tel qu'attendu, la valeur de la température du stack en régime permanent dépend du point de fonctionnement et de la température extérieure : cette valeur diminue avec la température extérieure et pour des fonctionnements à bas régime. Les pertes d'efficacité liées à la température sont donc plus élevées à faible charge et pour des températures extérieures plus basses. Un fonctionnement intermittent en période hivernale, avec multiplication des phases d'arrêt-démarrage, peut ainsi entraîner une baisse notable de l'efficacité du système par rapport à un fonctionnement à puissance nominale. A titre d'exemple, les résultats de

simulation sur une semaine en période hivernale indiquent qu'une sollicitation de type photovoltaïque par rapport à un fonctionnement à puissance nominale entraîne une baisse d'efficacité des stacks de près de 2.5% (et une baisse d'efficacité du système de plus de 8%). Pour la même sollicitation photovoltaïque en période hivernale, la baisse d'efficacité des stacks se chiffre à 6.5% par rapport à un fonctionnement pour lequel on considère que la température des stacks est parfaitement régulée à leur température nominale de fonctionnement.

En outre, ces résultats permettent d'analyser l'impact de la régulation thermique sur le comportement du stack. Le comportement typique lié à cette régulation thermique se retrouve au sein de la Figure 3-15 pour une consigne stack égale à 80%. On s'aperçoit qu'au-delà d'une certaine température extérieure (dès 25°C), combinée à un fonctionnement des stacks à leur densité de courant nominale, l'unité de refroidissement ne permet pas de maintenir les stacks en dessous de 55°C. L'unité de refroidissement est donc sous-dimensionnée pour un fonctionnement nominal à des températures extérieures supérieures à 25°C. Cette analyse dynamique, par l'intermédiaire de simulations sur une large gamme de conditions opératoires, présente ainsi un intérêt quant au dimensionnement de l'unité de refroidissement.

Par ailleurs, même lorsque la régulation thermique n'est pas active, et que le régime permanent est atteint, la température du stack subit des oscillations. Ce phénomène, déjà évoqué précédemment, est lié au remplissage périodique du séparateur oxygène par de l'eau purifiée dont la température est proche de la température extérieure. Ce phénomène est illustré à travers le suivi de différentes températures du système (Figure 3-16).

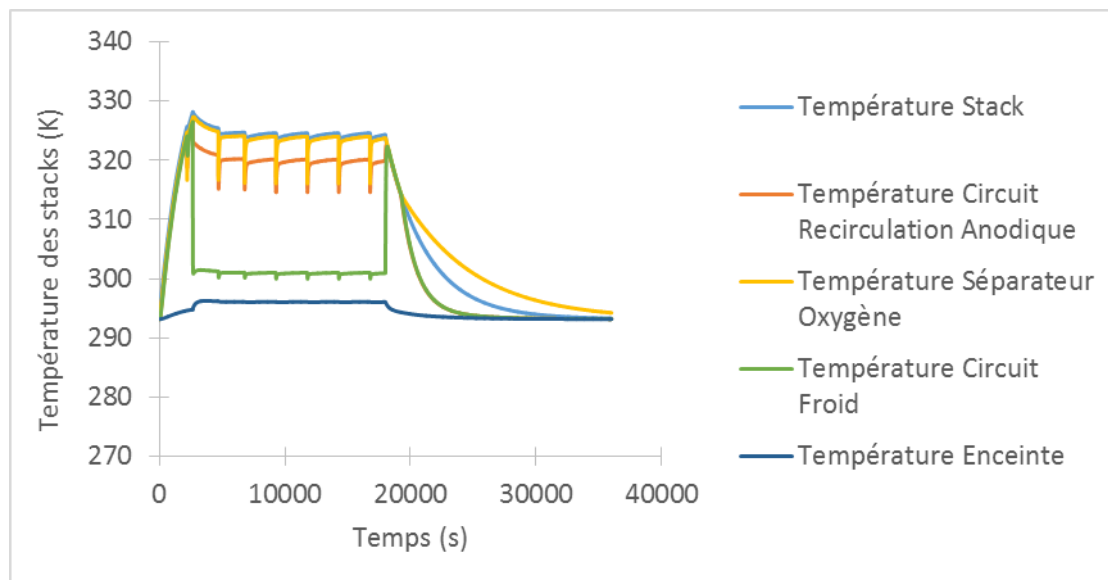


Figure 3-16 : Différentes températures du système

3.2.3 Enjeux spécifiques liés à la perméation des gaz et à la production de vapeur

Au sein d'une cellule d'électrolyse PEM, la membrane PEM assure à la fois le rôle d'électrolyte et celui de séparateur des gaz produits afin d'éviter leur recombinaison. Néanmoins, du fait de la solubilité et de la mobilité de l'hydrogène et l'oxygène, non nulles au sein du matériau de la membrane, les molécules de ces gaz migrent respectivement de la cathode vers l'anode et vice versa [1,35,120,126]. Ce phénomène de perméation des gaz à travers la membrane PEM

se nomme également « gas cross-over ». L'hydrogène et l'oxygène migrant à travers la membrane sont respectivement ré-oxydé et re-réduit en partie. L'hypothèse prise au sein du modèle selon laquelle l'intégralité des flux de perméation se retrouve à la sortie du stack permet de caractériser les teneurs maximales d'hydrogène dans l'oxygène et d'oxygène dans l'hydrogène pouvant être obtenues. La lecture des différents résultats doit se faire à la lumière de cette hypothèse particulière.

L'amplitude de ces flux de perméation dépend proportionnellement du différentiel de pressions partielles de part et d'autre de la membrane pour chacun des gaz. Or les systèmes d'électrolyse PEM sont conçus de telle sorte à délivrer les gaz à une pression fixée et donc à maintenir des pressions à peu près constantes sur toute la gamme de fonctionnement. Ainsi, l'amplitude des flux de perméation des gaz ne varie pas avec la charge et est à peu près la même sur tout la gamme de fonctionnement du système : plus on se situe à bas régime, plus les rapports flux de perméation sur flux de production augmentent. Par conséquent, un fonctionnement intermittent implique des fractions d'hydrogène et d'oxygène respectivement dans l'oxygène et dans l'hydrogène plus importantes par rapport à un fonctionnement à puissance nominale.

D'une part, cela pose problème quant au risque de constitution d'atmosphère explosive (ATEX), la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène dans l'oxygène étant de 4% molaire à pression atmosphérique et à une température de 20°C²⁰. Cette contrainte de sûreté impose qu'on ne peut descendre sous un point seuil de fonctionnement sans risquer d'obtenir des concentrations critiques en hydrogène dans l'oxygène. En effet, à bas régime, le risque de constituer des mélanges H₂-O₂ explosif est plus grand [85,120,126]. Par conséquent, la limite basse de la plage de fonctionnement d'un stack est déterminée de telle sorte d'éviter tout risque ATEX lié à un fonctionnement normal du système²¹.

Cette limite est indiquée en termes de pourcentage de production d'hydrogène (par déduction en pourcentage de densité de courant nominale pour un stack). Pour les systèmes PEM cette limite basse de fonctionnement pour un stack est typiquement de 10% de sa densité de courant nominale alors qu'elle est au-delà de 20% pour les systèmes d'électrolyse alcalin (en effet, le phénomène de perméation des gaz est en proportion plus important au sein d'une cellule alcaline qu'au sein d'une cellule PEM).

Cette problématique est illustrée à travers la Figure 3-17, représentant la quantité d'hydrogène dans l'oxygène, en régime stationnaire, à la sortie du stack en fonction de sa densité de courant et de sa température. Ces résultats ont été obtenus en by-passant la partie thermique du modèle pour considérer une température du stack constante et parfaitement régulée. Tel qu'attendu, la quantité d'hydrogène dans l'oxygène est plus importante à faible régime (car la perméation des gaz plus importante en proportion à bas régime). Qui plus est, la perméation des gaz étant un phénomène thermo-activé, une augmentation de la température amène à

²⁰ Cette limite inférieure d'explosivité augmente avec la pression mais diminue avec la température [179].

²¹ Dans la littérature, le seuil d'alerte est défini à 50% de la limite inférieure d'explosivité soit 2% molaire [126,170,180]. Etant donné l'hypothèse de modélisation retenue selon laquelle l'intégralité des flux de perméation se retrouve à la sortie du stack, ce seuil d'alerte n'est pas considéré ici. Les interprétations se font donc uniquement en fonction de la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène dans l'oxygène.

une hausse de la quantité d'hydrogène dans l'oxygène. Ainsi, à limite basse de fonctionnement du stack (10% de sa densité de courant nominale) et à 50°C, la quantité d'hydrogène dans l'oxygène n'est plus très loin de la limite d'explosivité. Cela implique que des ajustements de conception sont nécessaires afin de respecter les contraintes de sûreté (augmenter épaisseur de la membrane, circulation de gaz neutre, etc.) si la limite basse de fonctionnement des stacks était positionnée en dessous de 10% de la densité de courant nominale.

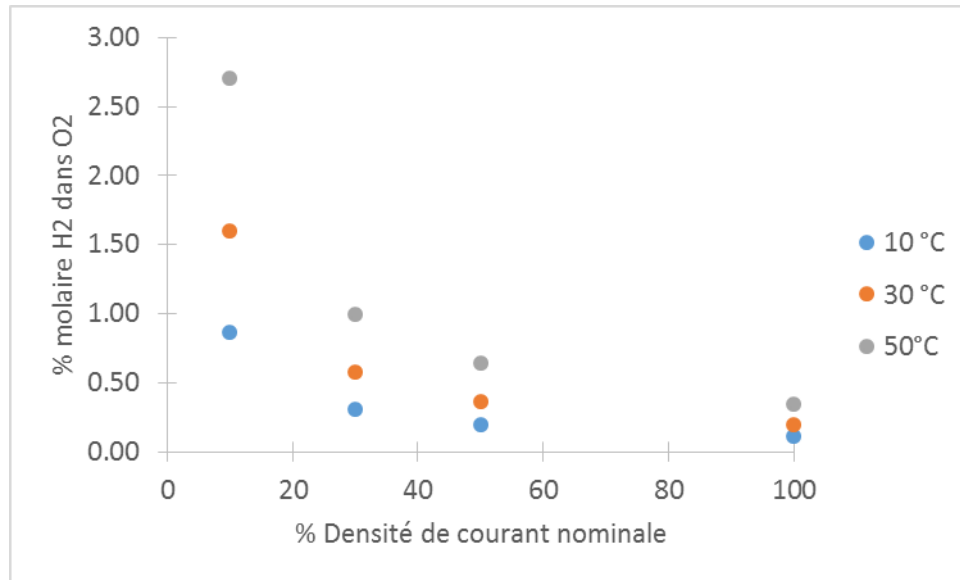


Figure 3-17 : Quantité d'hydrogène dans l'oxygène à la sortie du stack en fonction de sa densité de courant et de sa température

La perméation des gaz pose problème, d'autre part, quant à la qualité des gaz produits en sortie de stack. Cette problématique est illustrée à travers la Figure 3-18, qui met en évidence l'évolution de quantité d'oxygène dans l'hydrogène en sortie de stack, en régime stationnaire, en fonction du point de fonctionnement et de la température de ce dernier. De même que pour la quantité d'hydrogène en sortie de stack côté anode, la quantité d'oxygène dans l'hydrogène est plus importante à bas régime et augmente avec l'élévation de la température²². Néanmoins, cette quantité apparaît relativement faible. Par conséquent, le choix a été fait sur le dispositif expérimental de ne pas intégrer de déoxo afin d'enlever la fraction oxygène contenue dans l'hydrogène. Les contraintes de pureté liées à l'usage de l'hydrogène en sortie de système permettent de conclure sur le besoin ou non d'intégrer un déoxo au sein du système de purification de l'hydrogène.

Par ailleurs, afin, entre autres raisons, de réduire le coût énergétique d'une compression en aval, les constructeurs de système d'électrolyse ont entrepris la conception de systèmes pouvant produire de l'hydrogène à des pressions de quelques dizaines voire quelques centaines de bars (quelques dizaines de bars pour la technologie alcaline [181] et jusqu'à 350 voire 700 bars pour la technologie PEM [28,35]). Cela implique la formation de pressions différentielles qui tendent à renforcer ces problématiques liées au phénomène de cross-over des gaz (à 100 bars pour un fonctionnement en régime nominal à 50°C, la quantité

²² La quantité d'oxygène dans l'hydrogène augmente également nécessairement avec l'augmentation de la pression de fonctionnement côté oxygène. Ainsi pour un fonctionnement équipression (13 bars de chaque côté), la quantité d'oxygène dans l'hydrogène peut monter jusqu'à 5% molaire à 50°C. Par ailleurs, un tel fonctionnement semble avoir peu d'impact sur la quantité d'hydrogène dans l'oxygène.

d'hydrogène dans l'oxygène obtenue en simulation est égale à près de 1.5% molaire contre moins de 0.5% à 13 bars).

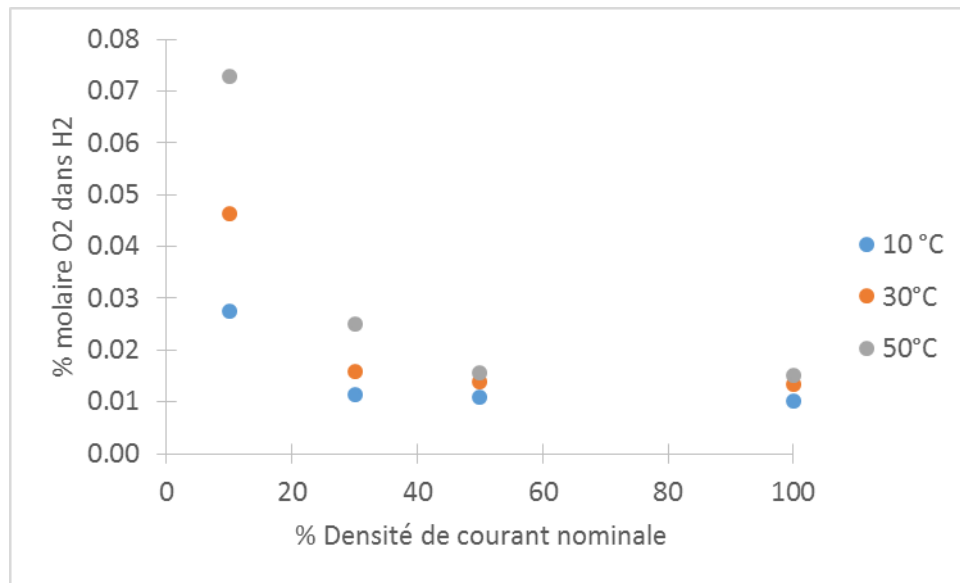


Figure 3-18 : Quantité d'oxygène dans l'hydrogène à la sortie du stack en fonction de sa densité de courant et de sa température

En outre, la pureté de l'hydrogène est également impactée par la production de vapeur au sein du stack. Puisque les systèmes d'électrolyse PEM fonctionnent à des pressions à peu près constantes, cette production de vapeur dépend essentiellement de la température du stack. L'évolution de la température étant dépendant du point de fonctionnement du stack, une sollicitation intermittente va impliquer des fractions de vapeur dans l'hydrogène variables. La quantité de vapeur contenue dans l'hydrogène en sortie de stack pour un fonctionnement à la densité de courant nominale est présentée au sein de la Figure 3-19.

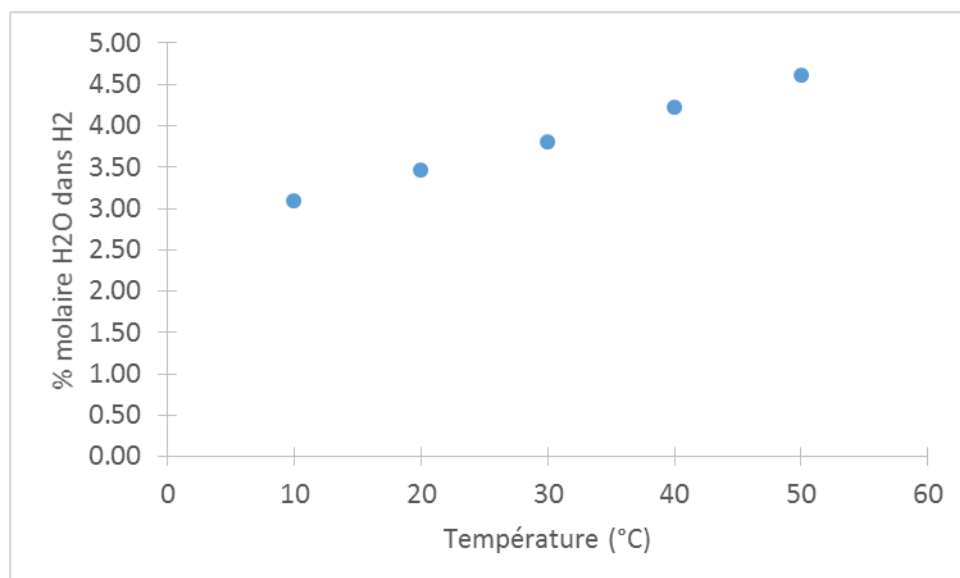


Figure 3-19 : Quantité de vapeur dans l'hydrogène à la sortie du stack en fonction de la température du stack

La variation de la pureté de l'hydrogène produit par le stack en fonction de son point de fonctionnement et de sa température impose ainsi au système de purification de maintenir une efficacité élevée sur une large gamme de conditions opératoires (débits de gaz, pourcentages

d'impuretés et températures). Etant donné les hypothèses prises au sein du modèle et la nature complexe des phénomènes physiques à l'œuvre au sein de tels systèmes de purification (dynamique de l'équilibre liquide-vapeur, colonne d'adsorption, réaction de désoxygénation, etc.), ces problématiques ne peuvent être traitées de manière plus détaillées au sein de ce travail de thèse. En revanche, ce modèle est le premier intégrant une dimension système dans la problématique des transferts de matière en cœur de cellule d'électrolyse. Il ouvre des perspectives quant à l'amélioration de la conception de systèmes d'électrolyse PEM destinés à un fonctionnement intermittent et dont la qualité de gaz en sortie doit respecter des contraintes particulières. En particulier, le modèle représente un outil utile et nécessaire, à même de définir le cahier des charges des systèmes de purification en fonction de la qualité de gaz exigé en sortie de système d'électrolyse (en fonction de l'usage de l'hydrogène).

Enfin, des enjeux supplémentaires, ne pouvant être traités par l'intermédiaire de notre approche de modélisation, peuvent être cités. Ces enjeux sont liés au fait que l'intégralité des flux de perméation ne se retrouvent pas à la sortie du stack. En effet, l'hydrogène et l'oxygène migrant à travers la membrane peuvent être respectivement ré-oxydé et re-réduit en partie. Ainsi du courant est consommé par ces réactions parasites, ce qui a pour effet de réduire le rendement de Faraday de la cellule [34,35] et d'entraîner des pertes d'efficacité du système.

Une des réactions parasites liées à la perméation des gaz peut conduire à la réduction de l'oxygène côté cathode en peroxyde d'hydrogène qui attaque chimiquement la membrane PEM et provoque un amincissement de la membrane et une dégradation de l'assemblage membrane électrode [35] selon un cycle catalytique de Femton. Ce phénomène de dégradation semble plus important à faible charge et à haute température. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à l'article publié par Chandesris et al. [71].

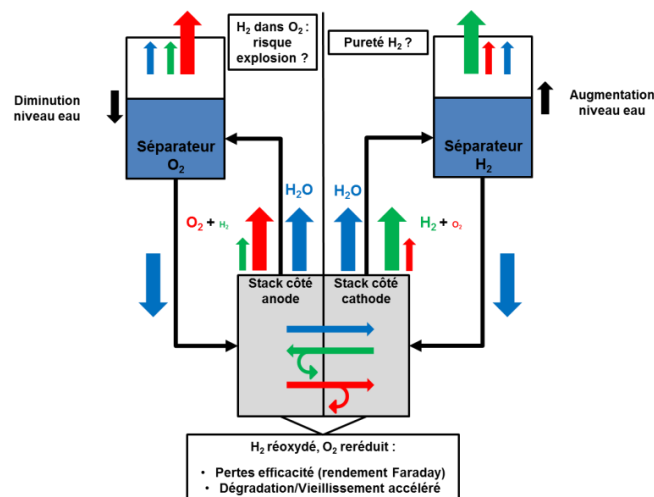


Figure 3-20 : Illustration des problématiques des transferts de matière en cœur de cellule pour un système PEM

En conclusion de ce paragraphe, la perméation des gaz représente des enjeux pour la conception de systèmes d'électrolyse PEM :

- Quant aux performances du système :
 - Son efficacité à travers les pertes en hydrogène (liées à la perméation des gaz et éventuellement la régénération des unités de purifications), les

réactions parasites et la consommation électrique éventuelle des unités de purification

- La qualité des gaz produits et leur pureté en sortie de système
- Quant à la flexibilité du système à travers la limite basse de sa plage de fonctionnement, contrainte par les risques ATEX.
- Quant à la sûreté du système : risque ATEX.
- Quant à la durabilité : phénomène de dégradation de la membrane et l'impact de ce vieillissement sur l'efficacité du système.

Les flux de perméation des gaz sont en proportion plus importants lors d'un fonctionnement intermittent par rapport à un fonctionnement à puissance nominale. Par conséquent, l'intermittence de la sollicitation d'un système d'électrolyse PEM représente des contraintes supplémentaires, sur tous les aspects évoqués ci-dessus, qu'il est nécessaire d'intégrer dans la phase de conception du système. Notamment, la perméation des gaz implique des contraintes particulières pour les phases d'arrêt, démarrage et de mise en stand-by du système d'électrolyse. Les problématiques générales de ces différentes phases sont exposées au sein du paragraphe suivant.

3.2.4 Les problématiques spécifiques des phases d'arrêt-démarrage-stand-by

Avant de pouvoir produire de l'hydrogène, un système d'électrolyse PEM doit passer par une phase de démarrage. Au cours de cette dernière, les composants auxiliaires sont mis en route, et différents tests de sûreté sont réalisés avant que le stack ne puisse produire de l'hydrogène. De plus, si le système est conçu pour produire de l'hydrogène à une pression supérieure à la pression atmosphérique, la phase de démarrage du système intègre une étape de pressurisation, au cours de laquelle les stacks produisent de l'hydrogène sans que cet hydrogène ne soit disponible en sortie du système. En conséquence, les problématiques associées à cette phase de démarrage sont résumées ci-après : (i) la phase de démarrage implique une puissance électrique consommée, d'autant moins négligeable si elle intègre une étape de pressurisation du système, avant de produire de l'hydrogène ; (ii) du fait de la durée de sa phase de démarrage pouvant aller jusqu'à quelques minutes, le temps de réponse du système lorsqu'il est éteint s'en trouve largement rallongé.

En particulier, la phase de démarrage du dispositif expérimental implique un fonctionnement des stacks à 90% de leur densité de courant nominale afin que la phase de pressurisation soit la plus rapide possible (pour minimiser le temps de réponse du système à froid). Lorsque le niveau de puissance de la source électrique est contraint, la phase de pressurisation ne peut se faire qu'en fonction de la puissance électrique disponible. Cette phase peut alors prendre plus de temps avant que le système ne soit en mesure de produire de l'hydrogène. De plus, dans cette configuration, il est envisageable que la phase de pressurisation ne puisse se terminer faute d'énergie disponible. En conséquence, lorsque le niveau de puissance de la source électrique est contraint, et qu'une phase préalable de pressurisation est nécessaire avant que le système ne produise de l'hydrogène, le soutien du réseau électrique ou d'un dispositif de stockage (stockage d'hydrogène pouvant fournir l'hydrogène de pressurisation ou stockage d'électricité pour fournir l'énergie nécessaire à la pressurisation) est absolument nécessaire.

Quand la consigne du système (en débit d'hydrogène ou en puissance électriques) est inférieure à sa consigne minimale, le système s'éteint. Durant cette phase d'extinction, le système va se dépressuriser, procéder à divers test de sûreté et éventuellement mettre en circulation des gaz neutre afin de procéder à l'inertage du système et s'affranchir de tout risque de mélange H₂-O₂ dans des concentrations critiques en hydrogène. En conséquence, d'une part, l'hydrogène de pressurisation est perdu ce qui impact l'efficacité du système, et d'autre part, cette phase d'arrêt nécessite de l'énergie afin d'être menée en toute sûreté. Par conséquent, le fonctionnement d'un système d'électrolyse à « haute » pression nécessite des phases d'arrêts-démarrage plus longues qu'à pression atmosphérique. Dans le cas d'une connexion à une source électrique intermittente, cela peut se révéler problématique et peut entraîner le nécessaire recours à une réserve d'énergie électrique qui permette un déroulement rapide de ces phases, quelles que soient les conditions opératoires. Pour cette raison, tout système d'électrolyse PEM intègre une unité d'alimentation de secours (UPS) afin d'assurer l'extinction du système dans les bonnes conditions de sûreté, dans le cas où l'alimentation électrique principale du système est coupée ou non suffisante. En particulier, cette consommation électrique liée à la phase d'extinction peut être problématique lorsque le système est piloté en puissance, pour rendre des services réseaux par exemple. En effet, cela signifie que même si la consigne devient nulle, la puissance consommée par le système demeure positive pendant une courte période de temps.

Afin d'éviter la multiplication des phases d'arrêt-démarrage, gourmandes en énergie, et de conférer plus de flexibilité aux systèmes d'électrolyse PEM, ces derniers intègrent dans leur mode de fonctionnement une phase de stand-by au cours de laquelle le système reste pressurisé, mais ne produit pas d'hydrogène. Même si les stacks ne fonctionnent pas durant cette phase, la majorité des composants auxiliaires continuent de fonctionner (pompes, ventilateurs, etc.) pour des raisons de sûreté liées au maintien de la pression au sein du système. En conséquence, même si la production d'hydrogène du système est nulle durant cette phase de stand-by, cette dernière implique une consommation électrique non négligeable. En conséquence, lorsque le système est alimenté par une source électrique dont le niveau de puissance fournie est contraint, maintenir le système en mode stand-by nécessite d'avoir recours à une source électrique alternative (réseau électrique, dispositif de stockage). En outre, le système restant pressurisé, la problématique de perméation des gaz implique que la durée de stand-by est limitée. Cette dernière est liée à la contrainte de ne pas former d'atmosphère explosive.

Ces différentes problématiques sont illustrées à travers les Figure 3-21 et Figure 3-22 représentant les résultats obtenus sur une simulation de 5000 secondes. La phase de démarrage s'étend du début de la simulation jusqu'à environ 800 secondes, temps pour lequel la pression du système a atteint la pression nominale (12.5 bars) et le système commence à fournir de l'hydrogène en sortie. Au bout de 2000 secondes, le système se met en mode stand-by, mode au cours duquel la concentration en hydrogène dans l'oxygène augmente sensiblement (Figure 3-23). Une fois la durée de stand-by maximale atteinte (1200 secondes) et faute d'avoir une consigne suffisante, le système passe en phase d'extinction. Cette phase d'extinction, au cours de laquelle le système se dépressurise est très rapide en regard de la durée de la phase stand-by.

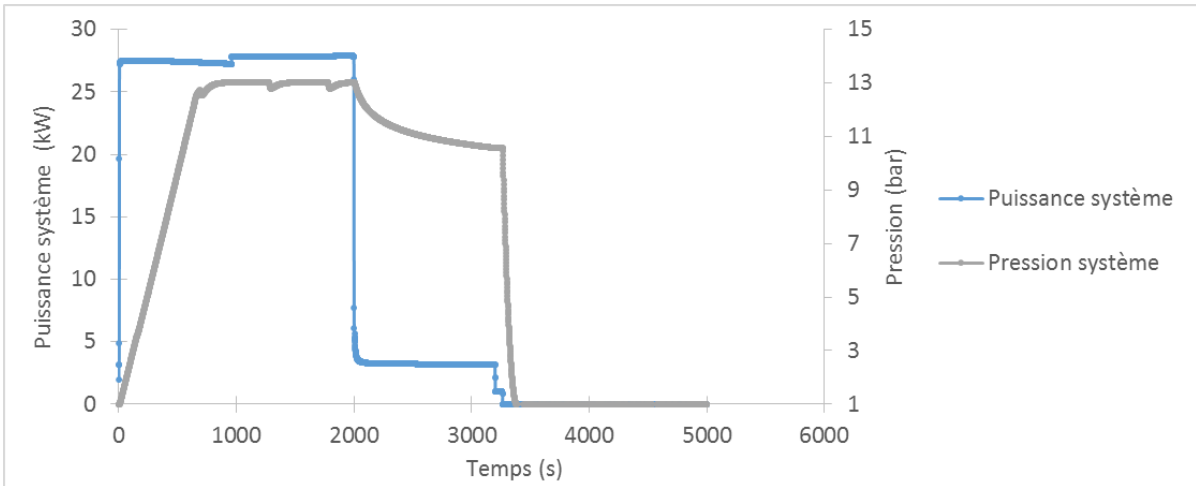


Figure 3-21 : Evolution de la puissance du système et de sa pression pour un cycle de fonctionnement intégrant un démarrage, une phase de stand-by et une extinction²³

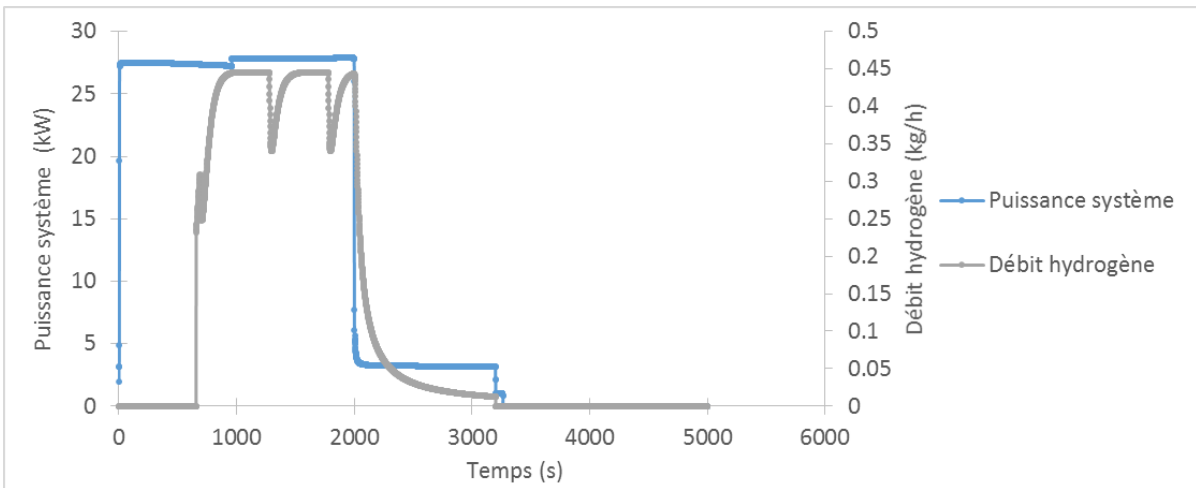


Figure 3-22 : Evolution de la puissance du système et du débit d'hydrogène en sortie pour un cycle de fonctionnement intégrant un démarrage, une phase de stand-by et une extinction

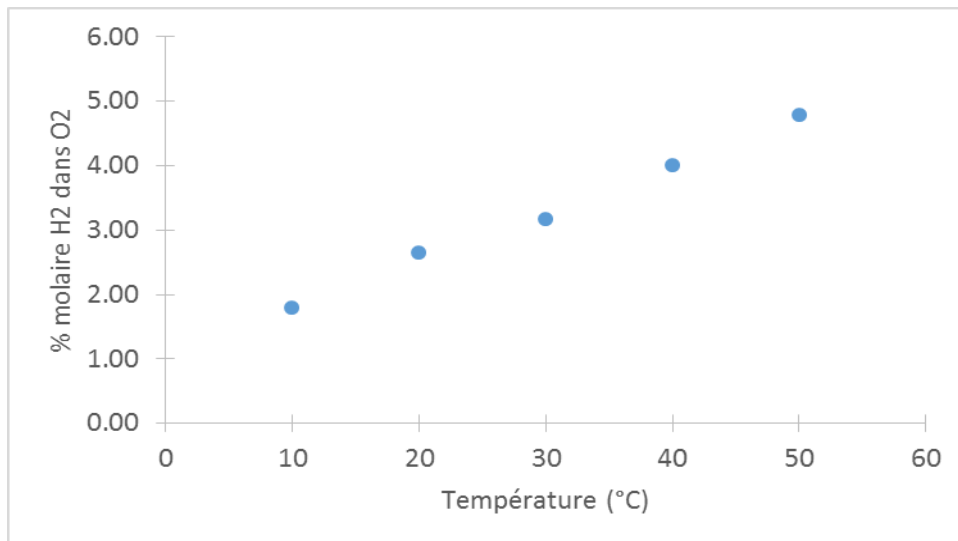


Figure 3-23 : Quantité d'hydrogène dans l'oxygène à la fin de la phase de stand-by pour différentes températures après un fonctionnement à la densité de courant minimale

²³ Le saut de puissance observé au bout de 1000 secondes est lié à la mise en route de l'unité de refroidissement.

En résumé, ces phases de démarrage et extinction impliquent des problématiques quant à une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM. D'une part, ces phases impliquent des pertes d'efficacité de par l'énergie consommée et les éventuelles pertes d'hydrogène. Afin de diminuer le nombre de ces phases d'arrêt démarrage, une phase stand-by peut être implémentée. Néanmoins la durée de cette phase est limitée du fait de la perméation des gaz. D'autre part, la phase de démarrage a un impact sur le temps de réponse du système lorsqu'il est piloté en consigne de production d'hydrogène. Lorsque le système est alimenté par une source électrique dont le niveau de puissance est contraint, ces phases d'arrêt démarrage nécessitent de recourir à une source électrique de soutien.

3.2.5 Temps de réponse du système, capacité de suivi de charge et nécessité de stockage tampon

La caractérisation de la capacité de suivi de charge du système passe par l'évaluation de son temps de réponse. Le temps de réponse du système n'est pas le même selon la nature de la consigne du système : consigne de production d'hydrogène ou consigne de puissance électrique consommée. Dans le premier cas, le temps de réponse correspond au temps de stabilisation du débit d'hydrogène en sortie du système à un niveau proche du débit de consigne. Dans le second, il correspond au temps de stabilisation de la puissance consommée au niveau de la puissance de consigne. Le dispositif expérimental étant piloté en consigne de production d'hydrogène, le modèle permet de caractériser le temps de réponse non seulement lorsque le système d'électrolyse est piloté en consigne de production d'hydrogène mais également lorsqu'il est piloté en puissance. Les résultats sont présentés au sein des Figure 3-24 et Figure 3-26 respectivement pour le temps de réponse en consigne de production en hydrogène et le temps de réponse en puissance.

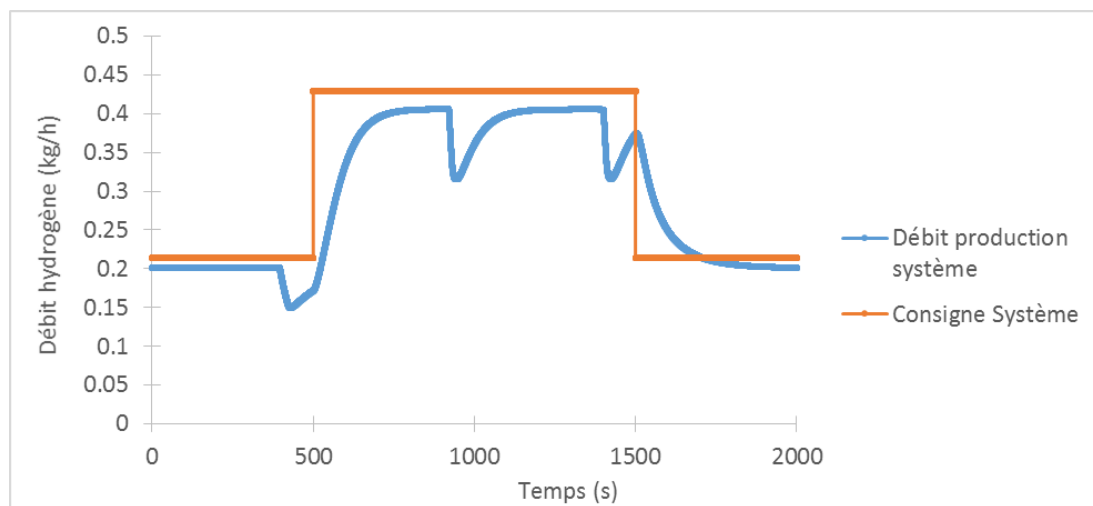


Figure 3-24 : Temps de réponse du système par rapport à une consigne en production d'hydrogène pour un échelon de consigne système de 50% à 100% puis de 100% à 50%

En ce qui concerne le temps de réponse en consigne de production d'hydrogène, on s'aperçoit que la consigne n'est jamais atteinte par le système. Cela est dû au fait que la régulation du débit de production d'hydrogène est en boucle ouverte : l'intensité du courant des stacks est directement déduite de la valeur de consigne de production d'hydrogène du système. Elle ne permet donc pas d'intégrer le fait que le rendement de Faraday des cellules électrochimiques n'est pas égal à 1, ni d'intégrer les différentes pertes d'hydrogène (perméation, fuites,

hydrogène consommé par l'unité de purification, etc.). Ainsi un écart non négligeable est obtenue entre l'intégrale de la consigne de production et l'intégrale de la production réelle (0.327 kg contre 0.292 kg soit un écart de près de 11% correspondant en grande partie au rendement de Faraday fixé à 0.9). La prise en compte de ces perturbations pourrait se faire à travers l'intégration d'une boucle fermée permettant de corriger la consigne en intensité des stacks en fonction de l'écart entre la consigne et le débit réel de production d'hydrogène du système.

Par ailleurs, les phénomènes de vidange-remplissage des séparateurs hydrogène impliquent des chutes de débit périodiques. En écartant ces phénomènes de vidange-remplissage, un régime permanent semble s'établir au bout de 150 secondes, ce qui correspond peu ou prou au temps de réponse fluide du système. Ainsi, comme évoqué précédemment, un moyen d'améliorer le temps de réponse du système lorsqu'il est piloté en consigne de production d'hydrogène est de minimiser le temps de réponse fluide du système. En outre, un autre moyen d'améliorer la capacité de charge du système lorsqu'il est piloté en consigne de production d'hydrogène peut être d'introduire un stockage tampon. Le système fonctionne alors de telle sorte de maintenir la pression de ce stockage constante : une boucle de régulation est mise en place afin d'asservir le point de fonctionnement du système en fonction de l'écart entre la pression de consigne et la pression réellement mesurée de ce stockage tampon (Figure 3-25). Cette solution particulière permet alors de s'affranchir des pertes de débits périodiques liés aux phénomènes de vidange-remplissage des séparateurs hydrogène.

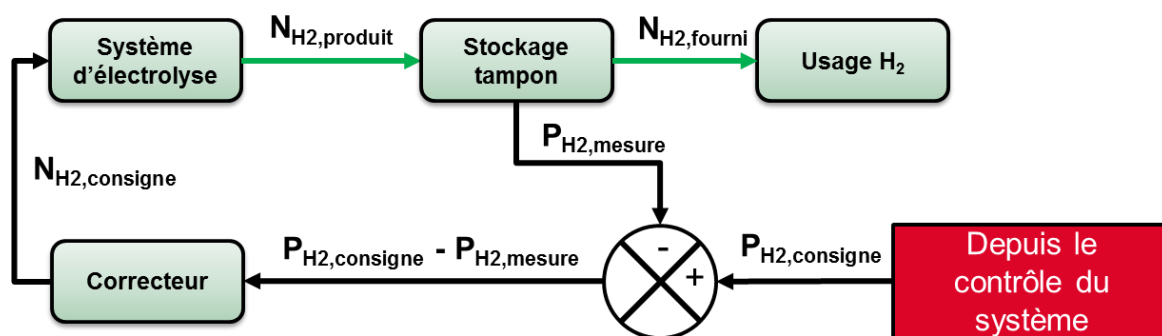


Figure 3-25 : Pilotage d'un système d'électrolyse en fonction de la pression d'un stockage tampon

Le temps de réponse en puissance, quant à lui, est, à l'instar du temps de réponse de la boucle de régulation électrique du stack, de l'ordre de quelques secondes (Figure 3-26). Etant donné ce temps de réponse, les lignes suivantes permettent de justifier la nécessité de recourir à un tampon électrique lorsque le système d'électrolyse est piloté en puissance.

Lorsque le système est piloté en consigne de production d'hydrogène, la puissance consommée par le système est une conséquence de ce point de consigne et il n'y a pas de contrainte sur le niveau de puissance disponible de la source électrique. Ce n'est pas le cas lorsque le système est alimenté par une source électrique dont la puissance disponible est contrainte (cas d'une connexion directe à une source photovoltaïque dont l'intégralité de la production est dédiée au fonctionnement du système d'électrolyse). Dans ce cadre, la puissance disponible est une variable exogène bornée qui impose le point de fonctionnement du système.

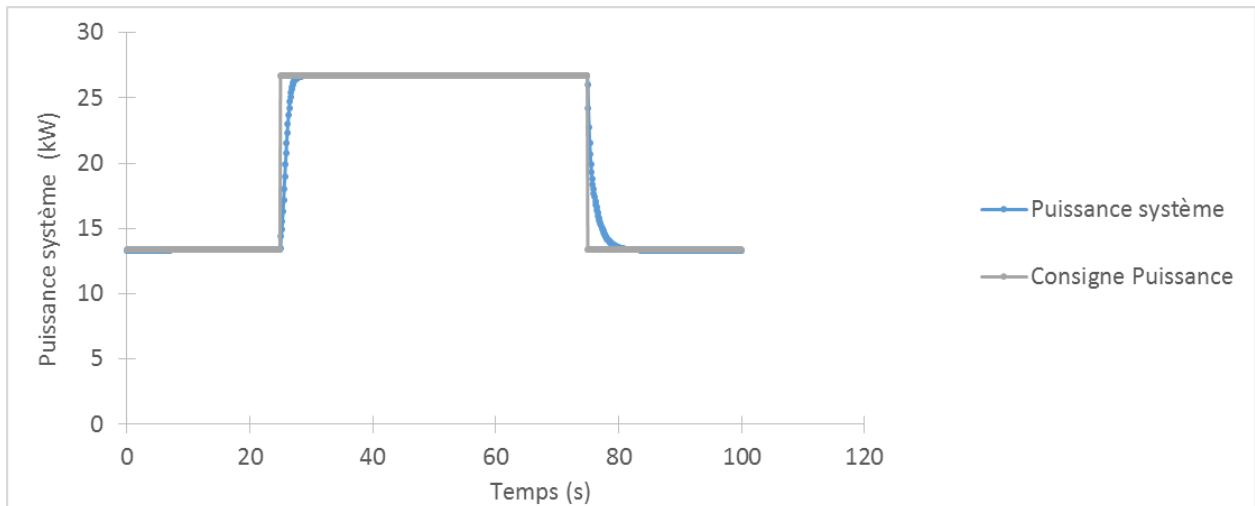


Figure 3-26 : Temps de réponse du système en puissance

Afin de maximiser l'efficacité du système dans ces conditions, cela implique des lois de contrôle-commande adaptées. En effet, l'ajustement des points de consigne de fonctionnement pour chacun des composants n'est pas aisé. Il est nécessaire de prendre en compte, non seulement la puissance disponible mais également, les contraintes de fonctionnement liées à la régulation du fonctionnement des différents composants du système d'électrolyse, qui impliquent une consommation électrique, en partie, incompressible. En conséquence, le système de contrôle a pour fonction de contraindre le point de fonctionnement du système d'électrolyse et de répartir convenablement la puissance disponible à l'ensemble de ses composants pour assurer son bon fonctionnement [6,51]. Cela passe par l'ajustement des points de fonctionnement des différents composants en fonction de la puissance disponible en entrée. Il est ainsi nécessaire que les temps caractéristiques liés à la dynamique électrique de ces composants et à leur régulation soit suffisamment courts face aux temps caractéristiques de la source électrique intermittente considérée afin d'assurer un équilibre électrique production=consommation à tout instant [6,51].

Le modèle n'intégrant pas la dynamique des composants auxiliaires, il est supposé qu'ils suivent parfaitement leur consigne de fonctionnement et donc la puissance électrique qu'ils sont censés consommer. En revanche, la dynamique de la régulation électrique du stack est bien intégrée. La dynamique de la boucle de régulation permettant de déterminer le niveau de production d'hydrogène du système en fonction de la consigne en puissance est également intégrée (explicitée au paragraphe 3.2.1). Lorsque la consigne en puissance du système change, les phases transitoires liées à ces dynamiques particulières impliquent des puissances consommées par le système différentes des puissances de consigne.

Dès lors, ces temps de réponse et celui éventuel des autres composants électriques du système imposent la présence d'un tampon électrique permettant d'absorber la puissance non consommée lors d'un changement de consigne à la hausse, et de restituer la puissance non disponible lors d'un changement de consigne à la baisse. Ce tampon électrique, peu importe sa nature (batterie, super condensateurs, ou tout simplement le réseau électrique), doit permettre de gérer ces phases transitoires, de conférer au système d'électrolyse plus de réactivité et de flexibilité et donc d'améliorer sa capacité de suivi de charge [182].

Par ailleurs, de par la limite basse de fonctionnement des stacks, il existe des gammes de puissances non accessibles par le système, qui dépendent des conditions opératoires. Ainsi, un tampon électrique est nécessaire afin de stocker puis valoriser l'énergie non utilisée par le système d'électrolyse lorsque la puissance de consigne se retrouve dans une de ces gammes de puissance non accessibles.

3.2.6 Résumé des enjeux liés à un fonctionnement intermittent

Au-delà de l'évaluation des différents temps caractéristiques du système, l'utilisation du modèle pour mener à bien l'analyse de ses différentes dynamiques présente un intérêt pour évaluer le dimensionnement de ses composants auxiliaires (vannes, séparateurs, unité de refroidissement, etc.), et le type de régulation à implémenter pour ses variables contrôlées (température, niveaux d'eau dans les séparateurs, etc.). En particulier, l'utilisation du modèle permet de quantifier précisément les besoins en refroidissement du système d'électrolyse. Cette quantification passe, en effet, par la représentation dynamique de l'intégralité du système comprenant les stacks, l'ensemble des circuits auxiliaires ainsi que l'enceinte de conditionnement, d'où l'intérêt de l'approche de modélisation retenue.

Par ailleurs, l'analyse des différentes dynamiques du système a permis d'identifier différents enjeux liés à une sollicitation intermittente du système d'électrolyse. Ces différents enjeux peuvent être organisés autour de 4 grands axes, selon les différentes dynamiques auxquels ils se rapportent²⁴. Le premier axe concerne la dynamique thermique du système. L'enjeu majeur qui y est lié concerne l'efficacité du système. Il s'agit de faire en sorte que les températures des stacks en fonctionnement soient les plus élevées possibles (maximiser l'efficacité du stack) sans pour autant atteindre la température de déclenchement du circuit de froid (consommation électrique supplémentaire). Le second axe a trait à la dynamique fluidique du système. Les enjeux qui y sont liés sont essentiellement de l'ordre de la flexibilité du système et de sa capacité de suivi de charge. Il s'agit de : (i) diminuer le temps de réponse fluidique du système afin d'améliorer sa capacité de suivi de charge lorsque ce dernier est piloté en consigne de production, (ii) de s'affranchir des conséquences des phénomènes de remplissage-vidange des séparateurs, en particulier les difficultés engendrées pour le suivi de la consigne. Pour le troisième axe, il s'agit des problématiques liées à la perméation des gaz. Les enjeux associés sont d'ordre de la sûreté du système, de son efficacité, de sa flexibilité (contrainte au niveau de sa plage de fonctionnement), de sa durabilité, et du dimensionnement du système de purification en lien avec la pureté des gaz exigée en sortie de système. Enfin le dernier axe porte sur la partie électrique du système. Les enjeux qu'il représente sont notamment du ressort de l'efficacité du système, de sa flexibilité et de sa capacité de suivi de charge lorsqu'il est piloté en puissance.

²⁴ Un autre enjeu existe et n'est pas mentionné ici, car il ne peut pas être traité à travers l'approche de modélisation retenue pour le modèle. Cet enjeu supplémentaire est lié au comportement hydrodynamique des bulles (formation-coalescence-décrochement) et toutes les problématiques diphasiques qui en découlent.

3.3 Analyse détaillée pour les différentes dynamiques et leurs enjeux associés concernant la conception du système

L'analyse des différentes dynamiques du système à travers des simulations court-termes (de quelques secondes à quelques heures) a permis d'identifier différents enjeux de conception quant à une sollicitation intermittente du système d'électrolyse. Ces enjeux relèvent des performances du système (efficacité et qualité des gaz produits), de sa flexibilité et de sa capacité de suivi de charge, de sa durabilité et de sa sûreté. Après l'identification de ces enjeux, l'objectif de cette partie est de les mettre en perspective pour un fonctionnement réel du système, sur une durée de l'ordre de la semaine. Il s'agit dès lors de proposer une analyse approfondie de la dynamique du système, en identifiant des leviers d'amélioration quant aux enjeux de conception identifiés précédemment. Dans ce cadre, la mise en simulation du modèle présenté au sein du chapitre 2 présente un intérêt certain.

En effet, au-delà de sa capacité à représenter la dynamique du système sur de courtes périodes de temps (de la seconde à quelques heures) afin d'identifier les grands enjeux de fonctionnement liés à une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM, un des intérêts du modèle est de conserver cette représentativité pour des simulations plus longues. En outre, le modèle permet de suivre un nombre important de variables du système, et les indicateurs qui leur sont associés. Enfin, en représentant l'intégralité du système, que ce soit la partie hardware ou la partie software, le modèle donne accès à de très nombreux paramètres de conception du système. L'objectif de cette partie est ainsi d'exploiter les capacités du modèle évoquées ci-dessus afin d'identifier les différents vecteurs d'influence et leviers d'amélioration de la conception du système quant aux différents enjeux identifiés au sein de la partie précédente.

Cette seconde phase d'analyse est organisée en 4 grands axes d'étude, tels que définis au sein de la partie précédente : (i) dynamique thermique, (ii) dynamique fluidique, (iii) perméation des gaz, (iv) comportement électrique du système. Pour chaque axe, les enjeux de conception associés seront rappelés, tout comme le plan de simulation associé, et les différents indicateurs de comparaison permettant d'analyser les résultats de simulations. Ces indicateurs sont propres à chaque axe d'étude. Ils relèvent tous des critères techniques suivants quant à la conception du système : performances (efficacité, flexibilité et capacité de suivi de charge, qualité des gaz produits), sûreté et durabilité.

Avant d'aborder la mise en œuvre de cette seconde phase d'analyse du comportement dynamique du système, il est nécessaire de définir, d'une part les profils de sollicitation utilisés, et d'autre part, les paramètres de conception accessibles à travers le modèle et son paramétrage. C'est l'objet des paragraphes suivants.

3.3.1 Définition des profils de sollicitation

L'objectif ici est de réaliser des analyses de sensibilité sur des paramètres de conception importants quant aux différents enjeux identifiés précédemment. Pour cela, il est nécessaire d'être représentatif du comportement du système en conditions réelles, en intégrant notamment l'intermittence journalière des conditions opératoires.

Les profils de sollicitation du système retenus pour mener à bien cette analyse permettent d'envisager les deux types de sollicitations d'un système d'électrolyse, en débit de production d'hydrogène et en puissance. Ils permettent ainsi de répondre à des enjeux de conception différents selon le cas qu'ils représentent. Les profils retenus sont les suivants : (i) un profil solaire dont la consigne de sollicitation du système est en puissance. La puissance crête de ce profil de puissance photovoltaïque est calée sur le dimensionnement du système d'électrolyse. Ce profil correspond à un cas d'étude dans lequel le système d'électrolyse PEM est alimenté par une source renouvelable entièrement dédiée à la production d'hydrogène (production d'hydrogène solaire) ; (ii) un profil en créneaux de fonctionnement dont la consigne de sollicitation du système est en débit de production d'hydrogène. Ce profil correspond à un fonctionnement dépendant des prix de l'électricité, sur la base d'une tarification variant toutes les trois heures (heures pleines, heures creuses).

A ces profils de sollicitations s'ajoutent des profils de température extérieure. L'ensemble de ces profils se déclinent ainsi en deux saisons (hormis le profil de sollicitation en créneaux qui reste identique peu importe la saison) afin d'analyser les enjeux de conception pour des conditions opératoires différenciées, d'une part hivernales (Février), et d'autre part estivales (Août).

Pour ces deux profils, une durée de l'ordre de la semaine (8 jours) et un pas de temps de simulation de 1 seconde ont été retenus. En effet, une durée d'une semaine permet d'être représentatif de l'intermittence journalière des conditions opératoires, tout en conservant des temps de calculs raisonnables²⁵, condition nécessaire pour mener à bien des analyses de sensibilité approfondies. Ces différents profils de sollicitations et de température sont présentés au sein des Figure 3-27, Figure 3-28 et Figure 3-29.

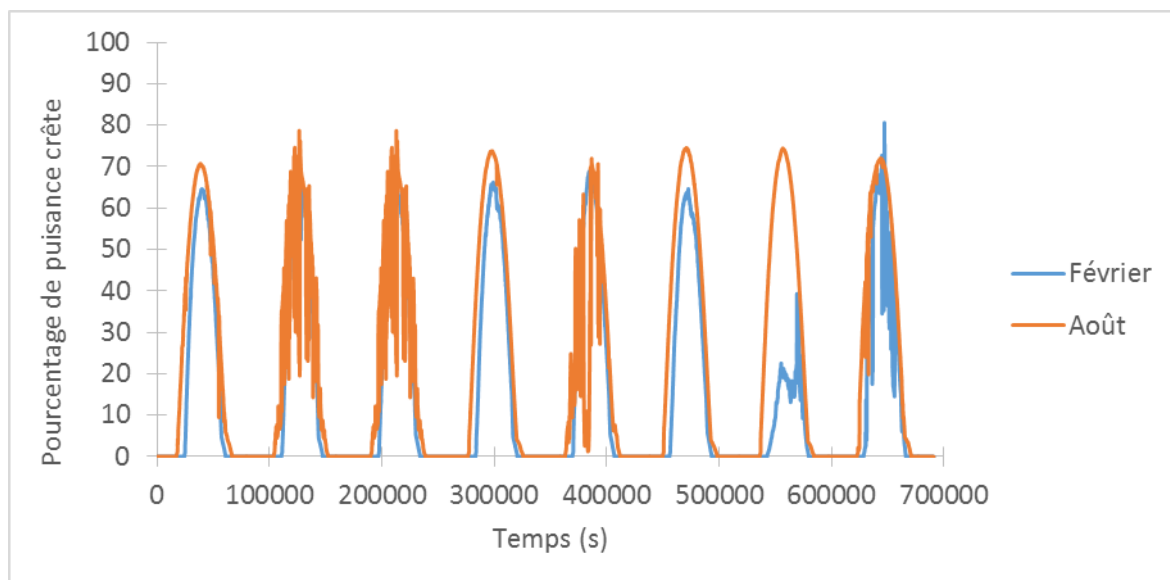


Figure 3-27 : Profils PV « Août » et « Février »

²⁵ Au pas de temps de la seconde, environ 5 minutes pour simuler une semaine, avec un PC équipé d'un Intel Core i5-3470 @3.20GHz et 4 Go de mémoire vive.

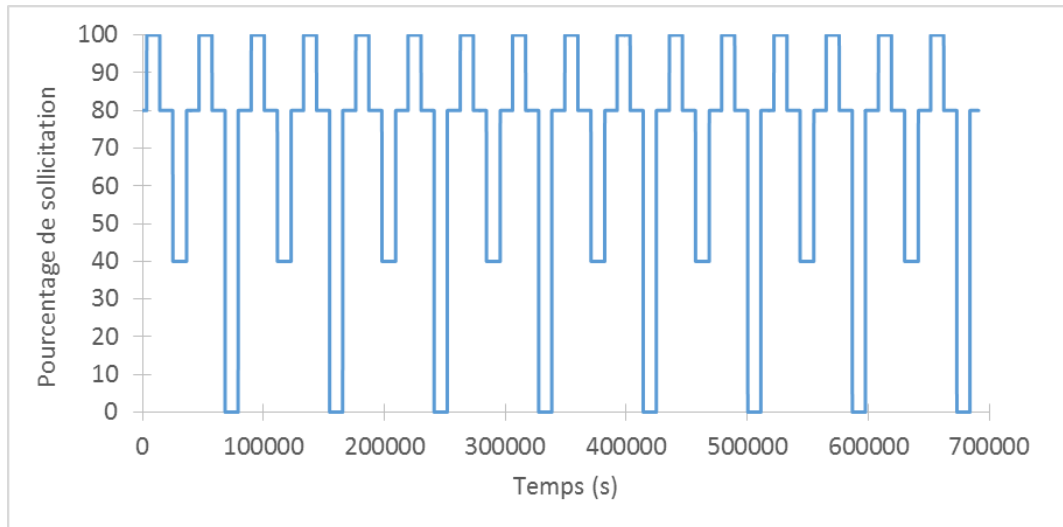


Figure 3-28 : Profil en créneaux de sollicitation

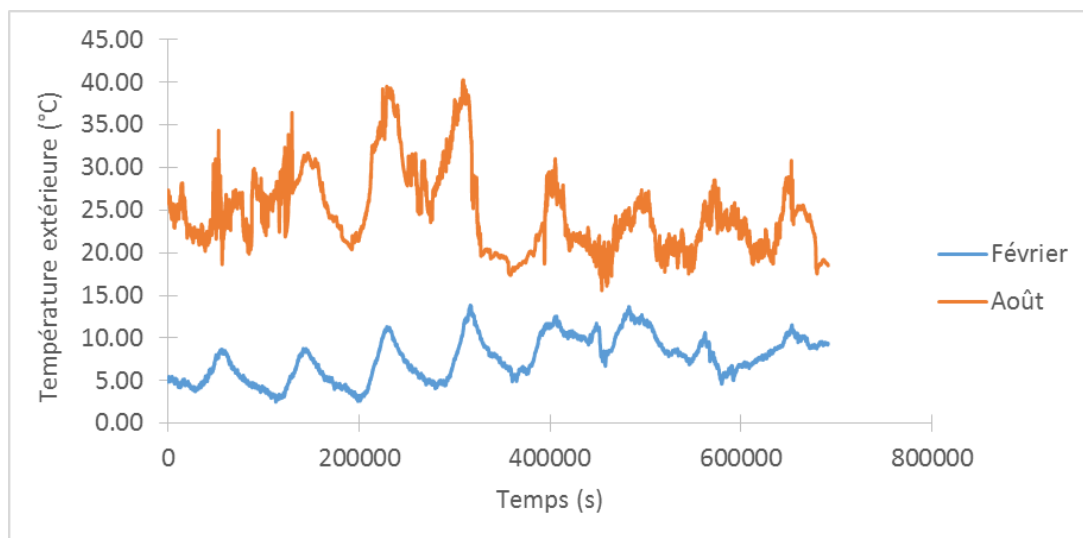


Figure 3-29 : Profils de température « Août » et « Février »

3.3.2 Vecteurs de variations accessibles avec le modèle

Comme évoqué précédemment, une des intérêts du modèle est d'intégrer une complète représentation du système. Ainsi au-delà de l'impact des différents profils de sollicitations retenus et présentés ci-dessus, cette analyse dynamique passe par l'étude des impacts de différents paramètres de conception, tant au niveau du système de contrôle qu'au niveau de la partie hardware du système. L'intérêt du modèle est donc non seulement de pouvoir simuler un grand nombre de modifications de conception du système d'électrolyse mais également d'identifier, mesurer et quantifier les nombreuses implications de ces modifications sur le comportement du système, et pas seulement l'effet direct attendu par ces dernières.

Ainsi, d'une part, au niveau du système de contrôle et des stratégies de pilotage, il est possible d'étudier l'impact d'un changement de conception au niveau des 3 niveaux de contrôle définis précédemment et implémentés au sein du modèle : (i) au niveau du contrôle du mode de fonctionnement et de la gestion des phases de démarrage, d'arrêt et de stand-by ; (ii) au niveau de contrôle de répartition de puissance, à travers la manière dont sont définies les

consignes de fonctionnement des différents équipements : stratégies de pilotage multistacks et fonctionnement des auxiliaires ; (iii) au niveau du contrôle automatique et de la nature des boucles de régulation des variables contrôlées.

D'autre part, la structure modulaire du modèle permet d'envisager des changements au niveau de l'architecture du système, du choix des composants et de leur dimensionnement. En particulier, la modélisation à travers le formalisme Bond Graph présente l'avantage d'intégrer des paramètres de modélisation ayant nécessairement un sens physique (éléments « I », « R » ou « C »). Ces paramètres traduisent le dimensionnement des composants du système, et il est relativement aisé de réaliser des analyses de sensibilité sur les valeurs de ces paramètres afin d'en déduire leur impact sur les performances du système en général. En outre, il est également possible d'évaluer l'impact de la modularité du système et du dimensionnement des stacks : nombre de stack, nombre de cellules par stack, aire des cellules, etc. Enfin, l'architecture du système peut être modifiée à travers des changements ou des ajouts de composants : ajout d'un stockage tampon d'hydrogène, ajout de composants pour la purification (déoxo, condenseur, etc.), mise en place d'une unité de refroidissement aérotherme au lieu d'utiliser un groupe froid, etc.

Bien qu'elles ne puissent être toutes réalisées, un ensemble (pas nécessairement exhaustif) de modifications de conception envisageables et envisagées sont évoquées en ce qui concerne chaque axe d'étude. L'arbitrage, entre ce qui est présenté et ce qui ne l'est pas, a été réalisé sur la base de la pertinence de ces différents cas d'étude, en lien avec les potentialités du modèle : temps de développement supplémentaire requis, niveau d'effort d'adaptation du modèle, inadéquation de l'approche de modélisation retenue pour le traitement de certaines problématiques très spécifiques, etc. Ainsi, l'ensemble des études n'ayant pu être réalisées au cours de ces travaux de thèse représentent chacune des perspectives pour la poursuite de ces derniers.

3.3.3 Configuration de référence et premiers résultats

L'ensemble des modifications de conception sont évaluées par rapport à une référence qui est le modèle configuré pour représenter le dispositif expérimental. Afin de s'affranchir d'hypothèses limitantes en ce qui concerne l'utilisation du modèle pour un système de taille différente, on conserve le dimensionnement du dispositif expérimental.

Pour les profils de sollicitations en puissance (pour les profils PV), le système modélisé intègre un tampon électrique. Ce dernier est considéré comme « transparent », c'est-à-dire capable à tout moment de stocker l'énergie non consommée par le système et fournir la puissance lorsque le point de fonctionnement de ce dernier est supérieur à la puissance de la source électrique. Une intégration de ce type permet alors d'en déduire des informations sur le dimensionnement de ce stockage tampon d'énergie électrique. L'écart entre son état de charge maximal et minimal permet d'en déduire son dimensionnement en stockage d'énergie (kWh). Le maximum et le minimum de puissance instantanée permettent respectivement d'en déduire son dimensionnement en puissance de charge et de décharge (kW).

Les résultats obtenus pour cette configuration de référence sur les 4 profils de sollicitations différents présentés précédemment sont présentés au sein des lignes suivantes. Les principaux indicateurs de performances du système sont résumés au sein du Tableau 3-2 alors que les indicateurs relatifs au fonctionnement du système sont résumés au sein du Tableau 3-3.

Profil Sollicitation	Profil Température	Consommation Stacks (kWh)	Consommation système (kWh)	H ₂ disponible en sortie de système (kg)	Conso spécifique Stack (kWh.kg ⁻¹)	Conso spécifique Système (kWh.kg ⁻¹)
Créneaux	Février	2776.25	3406.86	51.10	54.33	66.67
	Août	2750.05	3382.79	51.14	53.78	66.15
Solaire	Février	759.42	965.63	13.67	55.54	70.62
	Août	839.54	1081.82	15.49	54.21	69.86

Tableau 3-2 : Indicateurs de performance du système

Etant donné la nature des profils, le temps de fonctionnement du système, sa consommation électrique ainsi que l'hydrogène produit par ce dernier sont trois fois importants pour les profils en créneaux que pour les profils PV. Entre les deux profils PV, ces mêmes indicateurs, sont tels qu'attendus, plus élevés pour le profil PV Aout que celui PV Février.

Par ailleurs, la consommation spécifique du système est plus élevée pour des profils solaires que pour des sollicitations en créneaux (de l'ordre de 5 à 6%). Cela provient, d'une part, de l'hydrogène perdu (pressurisation, perméation des gaz, etc.) en proportion plus élevée pour les profils en créneaux que pour les profils PV, bien qu'il soit équivalent dans l'absolu (nombre équivalent d'arrêt-démarrage). D'autre part, les stacks sont en moyenne sollicités à plus haut régime (Figure 3-30) ce qui permet de minimiser en proportion la consommation des auxiliaires du système par rapport à la quantité d'hydrogène produit.

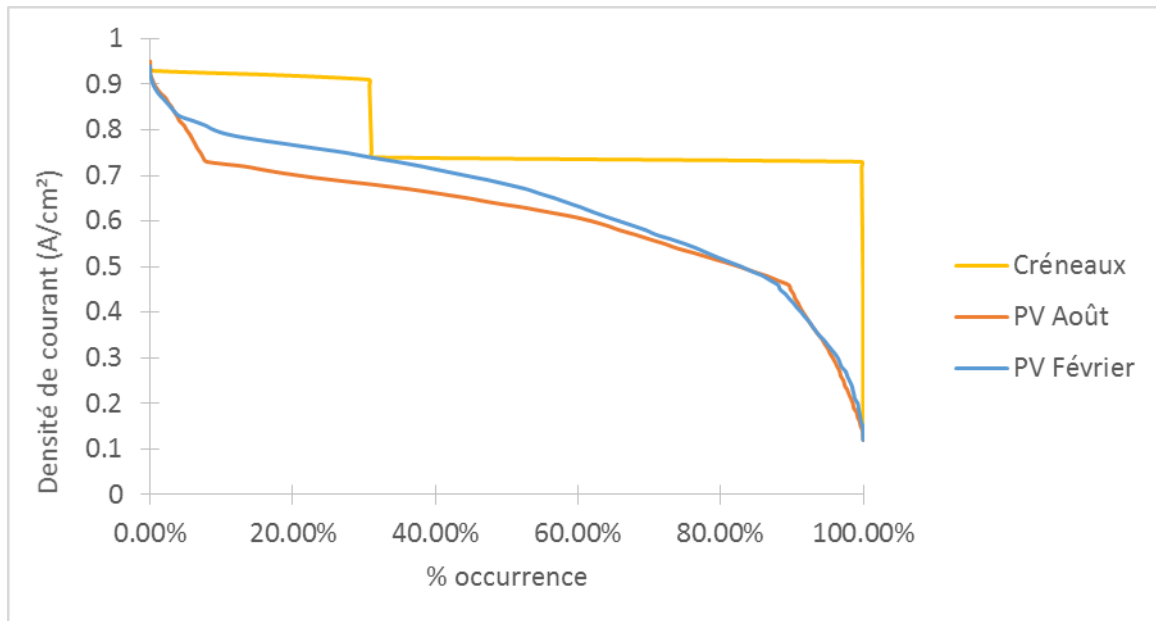


Figure 3-30 : Distribution de la densité de courant des stacks pour les sollicitations de références²⁶

Profil Sollicitation	Profil Température	Consommation du circuit froid (kWh)	Nombre d'arrêt démarrage	H ₂ perdu (kg)	Temps de fonctionnement du système (h)	Temps de fonctionnement des stacks en stand-by (h)
Créneaux	Février	0.79	8	0.50	170.77	4.00
	Août	5.81	8	0.46	170.77	4.00
Solaire	Février	0.00	8	0.52	69.66	3.39
	Août	0.91	9	0.55	84.06	5.48

Tableau 3-3 : Indicateurs sur le fonctionnement du système

En outre, du fait de la température extérieure plus importante l'été que l'hiver et de la sollicitation plus importante l'été que l'hiver (en ce qui concerne les profils PV), la température moyenne des stacks et donc leur efficacité de fonctionnement est plus importante l'été que l'hiver (Figure 3-31). Cette augmentation de la température moyenne des stacks entraîne également une augmentation de la consommation du circuit de refroidissement.

²⁶ Le profil PV Février semble solliciter les stacks à plus haut régime que le profil PV Août. Cela est dû au fait que ce profil est très ensoleillé et que les périodes ensoleillées sont ainsi plus importantes que pour le profil PV Août. Ce caractère ensoleillé se vérifie à travers le temps de fonctionnement en mode stand-by moins élevé pour le profil PV Février que pour le profil PV Août.

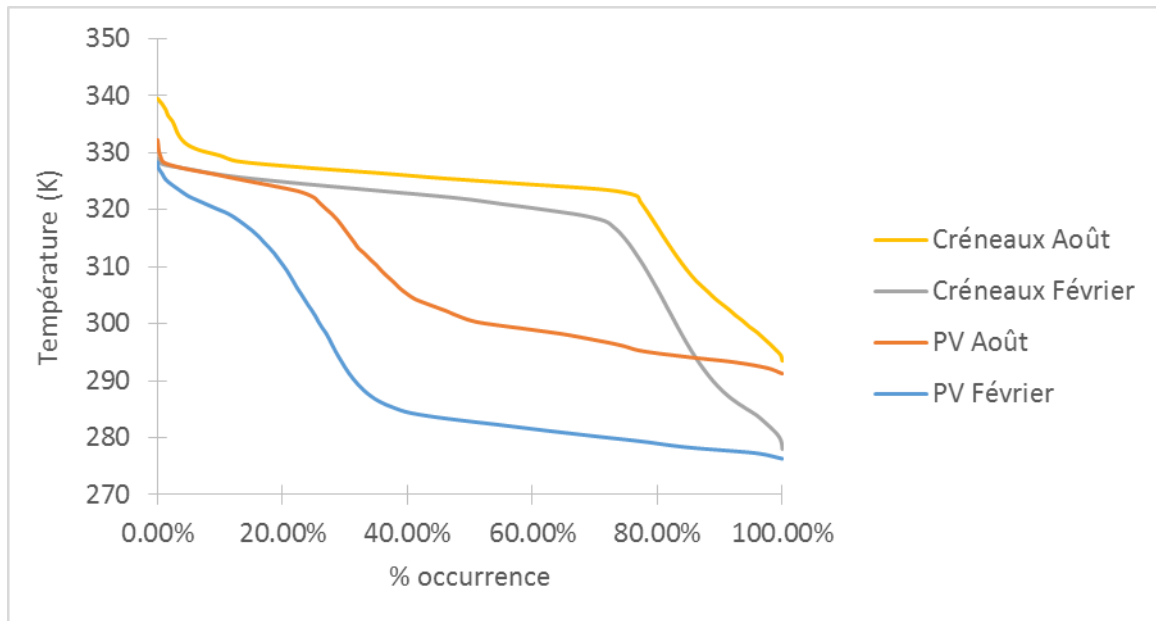


Figure 3-31 : Distribution de la température pour les sollicitations de référence

Un dernier impact évalué ici est la pureté des gaz pour ces différents profils de sollicitation (Tableau 3-4). En raison du niveau de la densité de courant des stacks en moyenne moins élevée pour les profils PV que pour les profils en créneaux, la pureté moyenne des gaz produits s'en trouve dégradée. De même, pour les profils août par rapport aux profils février, du fait de la température moyenne des stacks plus élevées pour ces profils, la pureté moyenne des gaz produits s'en trouvent dégradée.

Profil Sollicitation	Profil Température	Quantité H ₂ O adsorbée (kg)	Moyenne H ₂ dans O ₂ (%)	Maximum H ₂ dans O ₂ (%)	Moyenne O ₂ dans H ₂ (%)	Maximum O ₂ dans H ₂ (%)
Créneaux	Février	23.27	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%
	Août	24.30	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%
Solaire	Février	6.47	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%
	Août	7.98	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%

Tableau 3-4 : Indicateurs résumant les impacts d'une température moyenne plus élevée

3.3.4 Comportement thermique

3.3.4.1 Enjeux de conception et plan de simulation

Puisque la température a un impact positif sur l'efficacité de conversion électrochimique (Figure 3-32), l'enjeu concernant la dynamique thermique est de maintenir la température des stacks en fonctionnement le plus haut possible tout en minimisant la consommation électrique du circuit de refroidissement. En effet, le système ne peut fonctionner au-delà d'une certaine température sans risques importants en ce qui concerne la durée de vie du stack, sa sûreté et sa fiabilité, d'où la présence d'une unité de refroidissement. L'objectif est donc de limiter les variations de température pour maximiser l'efficacité et limiter la dégradation tout en évitant de recourir à l'unité de refroidissement qui implique une consommation électrique supplémentaire.

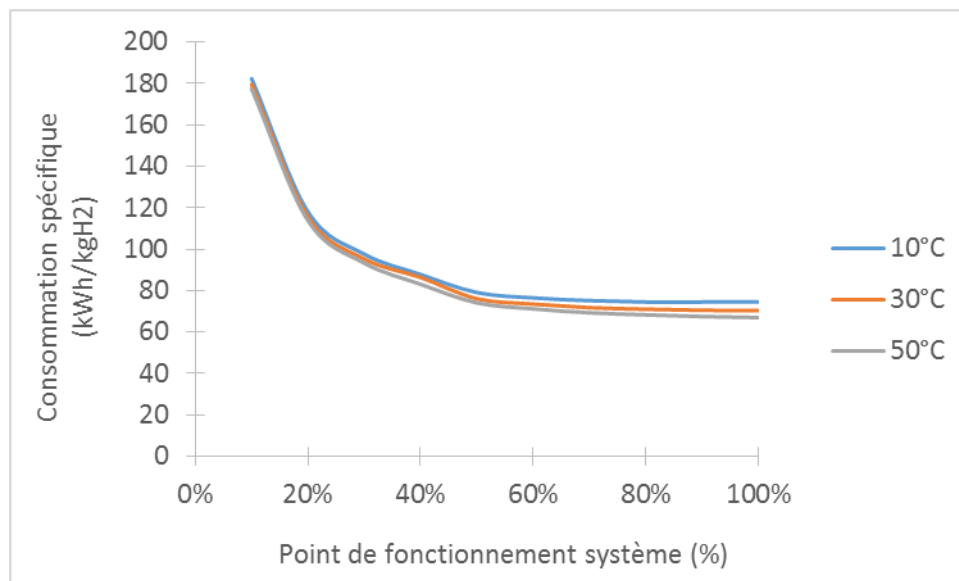


Figure 3-32 : Consommation spécifique du système en fonction du point de fonctionnement à différentes températures

Maintenir la température des stacks en fonctionnement la plus haute possible peut dès lors se faire de plusieurs manières. La première est de modifier les valeurs des constantes de temps caractéristiques de la dynamique thermique du système. Cela se fait à travers le changement des valeurs de capacité thermique et coefficients d'échange de chaleur. Les capacités thermiques étant des conséquences de la conception des différents composants du système, il semble peu opportun de les modifier sans qu'elles représentent quelque chose de concret. En revanche, les coefficients d'échange de chaleur peuvent être modifiés, en considérant que

l'on calorifuge partiellement le stack et les autres sources de déperdition thermiques. Ensuite, la température nominale de fonctionnement peut être modifiée. Cette dernière doit représenter un compromis entre efficacité et dégradation.

Par ailleurs, sachant que le terme de production de chaleur du stack, en l'absence d'équipement de chauffage, résulte de la manière dont il est sollicité, l'évolution de la température du stack dépend notamment de son point de fonctionnement. Ainsi, il est possible de modifier la stratégie de répartition de puissance entre les stacks du système afin de maximiser la sollicitation des stacks les plus chauds de telle sorte de maximiser l'efficacité de fonctionnement de ces derniers.

Un couplage thermofluidique ayant été mis en évidence à travers la modélisation des circuits de circulation d'eau du système d'électrolyse, le débit de circulation d'eau doit avoir un impact sur la dynamique thermique des stacks. Il est ainsi envisageable de modifier leur valeur ainsi que celle du débit de circulation du fluide caloporteur du circuit de refroidissement.

En ce qui concerne les circuits de refroidissement du système, il est envisageable de mettre en place une régulation de type PID au lieu d'une régulation TOR pour la régulation de la température des stacks. L'architecture de cette unité de régulation de la température des stacks peut également être modifiée : mise en place d'un refroidissement aérotherme au lieu d'un groupe froid, ajout d'un équipement de chauffage afin de mettre en température plus rapidement les stacks (en jouant sur le dimensionnement de cet équipement, son efficacité et son contrôle) unité de refroidissement commune aux deux stacks, conception et dimensionnement de l'échangeur, etc.

Enfin, un outil de régulation de la température des stacks est le débit d'air délivré par les ventilateurs. La fonction première de ces derniers est d'éviter tout risque ATEX et d'évacuer au plus vite d'éventuelles fuites d'hydrogène. Leur dimensionnement et leur type de contrôle peuvent avoir un impact sur la dynamique thermique du système.

Ces deux derniers cas (contrôle et architecture du circuit de refroidissement, et contrôle et dimensionnement des ventilateurs) nécessiteraient de représenter plus finement chacun des composants auxiliaires impliqués (groupe froid, ventilateurs, modèle thermique de l'enceinte), et ils ne sont donc pas traités au sein de ce mémoire.

Hardware	Isolation thermique des stacks
	Type de refroidissement et dimensionnement
	Intégration source de chaleur et dimensionnement
	Dimensionnement des ventilateurs
Software	Température nominale de fonctionnement
	Stratégies de répartition multistacks
	Débit de circulation d'eau
	Contrôle de l'unité de régulation thermique des stacks
	Contrôle des ventilateurs

Tableau 3-5 : Vecteurs de variation pour l'axe thermique

L'ensemble de ces vecteurs de variation est présenté au sein du Tableau 3-5. Comme évoqué au sein des lignes précédentes, il n'est pas possible de tous les évaluer au sein de mémoire. Le plan de simulation effectivement réalisé en ce qui concerne cet axe d'étude est résumé au sein du Tableau 3-6.

Température nominale (°C)	55 (REF)
	45
	65
	75
Résistance thermique (K.W⁻¹)	0.03 (REF)
	0.05
	0.1
	0.3
Débit circulation d'eau (L.min⁻¹)	5 (REF)
	1
	3
	10

Tableau 3-6 : Plan de simulation pour l'axe thermique

3.3.4.2 Isolation thermique du stack : résultats et interprétations

Les différents indicateurs relatifs à l'augmentation de la résistance thermique des stacks sont présentés au sein du Tableau 3-7 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Résistance Thermique (K.W ⁻¹)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Température moyenne des stacks (K)	Consommation circuit froid (kWh)
Créneaux	Février	0.03 (REF)	54.35	66.70	315.80	0.79
		0.05	54.08	66.43	319.07	2.45
		0.1	54.03	66.42	320.78	4.39
		0.3	53.97	66.37	322.79	5.74
	Août	0.03 (REF)	53.80	66.18	322.00	5.81
		0.05	53.66	66.05	323.54	7.46
		0.1	53.47	65.86	325.91	8.43
		0.3	53.28	65.66	328.67	8.90
Solaire	Février	0.03 (REF)	55.57	70.66	290.97	0.00
		0.05	55.10	70.09	293.20	0.24
		0.1	54.93	69.93	295.84	0.67
		0.3	54.81	69.82	302.88	1.02
	Août	0.03 (REF)	54.24	69.89	306.71	0.91
		0.05	54.14	69.83	307.76	1.61
		0.1	54.08	69.79	309.56	2.22
		0.3	54.00	69.73	314.39	2.60

Tableau 3-7 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de résistance thermique des stacks

Calorifuger les stacks permet mécaniquement de fonctionner à plus haute température et donc d'accroître leur efficacité. Ces gains d'efficacité sont relativement limités puisqu'ils sont inférieurs à 1% peu importe le profil. De plus, ces gains sont à relativiser pour plusieurs raisons. La première contrepartie à fonctionner à plus haute température est liée à la consommation de l'unité de refroidissement. En effet, cette dernière est d'autant plus sollicitée que la température des stacks dépasse leur température nominale de fonctionnement. Pour autant, même lorsque l'unité de refroidissement est très sollicitée, sa consommation ne contrebalance pas le gain d'efficacité liée à l'augmentation de la température moyenne des stacks. Les températures moyennes, la distribution des températures des stacks (Figure 3-33) et la durée de sollicitation de cette unité de refroidissement indiquent que cette unité de refroidissement est sous-dimensionnée pour le profil « Créneaux Août ». Un dimensionnement plus adapté impliquerait dès lors une consommation électrique plus importante, susceptible de remettre en cause le gain d'efficacité liée à une meilleure isolation thermique des stacks.

Ce constat particulier ne s'impose par nécessairement pour les autres profils de sollicitation. Par conséquent, le dimensionnement de cette unité de refroidissement des stacks doit se faire non seulement en fonction du comportement thermique du système (évalué au cours de la première partie de ce présent chapitre), mais également en fonction du lieu d'installation du système et du type de sollicitations auxquelles ce dernier sera soumis. Le modèle peut dès lors constituer un outil d'aide au dimensionnement de cette unité particulière, à même d'intégrer l'ensemble des variables évoquées ci-dessus.

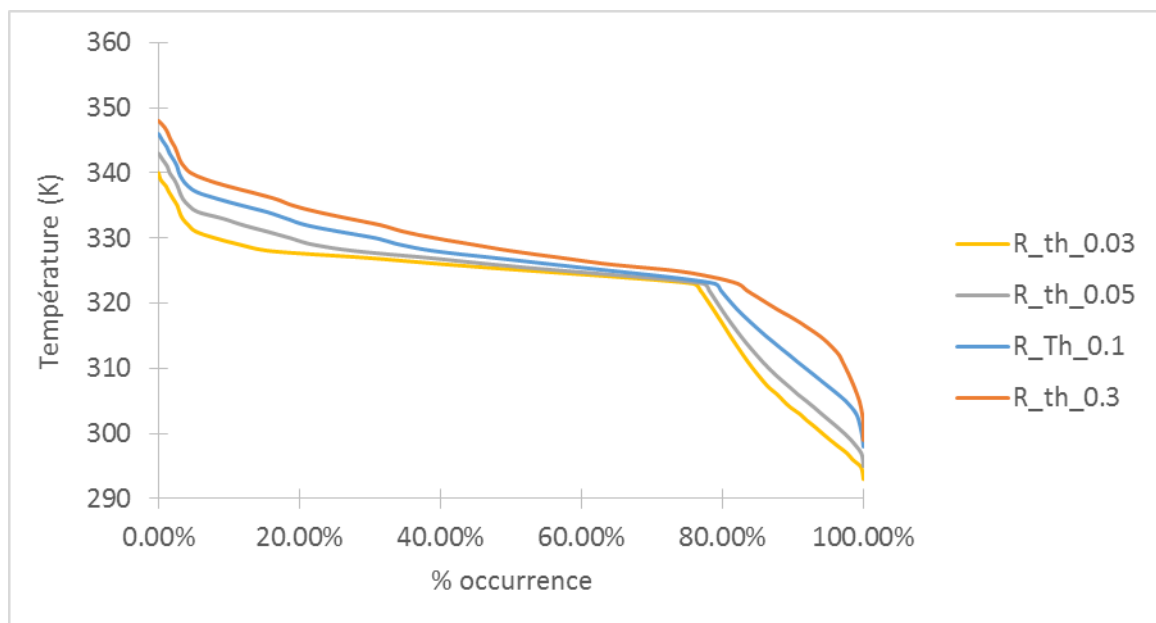


Figure 3-33 : Distribution de la température des stacks pour le profil « Créneaux Août » pour différentes résistances thermiques

La seconde contrepartie à fonctionner à plus haute température est liée aux phénomènes de perméation des gaz et de production de vapeur, proportionnellement plus important lorsque la température augmente, et qui entraînent une pureté des gaz dégradée en sortie de stack (Tableau 3-8). Cette pureté des gaz dégradée entraîne une sollicitation plus importante de l'unité de purification (qui peut impliquer des consommations électriques plus grandes), une

baisse du rendement de Faraday liée à la multiplication des réactions parasites en cœur de cellule, et une dégradation accélérée des performances des stacks.

Profil Sollicitation	Profil Température	Résistance Thermique (K.W ⁻¹)	Moyenne H ₂ dans O ₂ (%)	Maximum H ₂ dans O ₂ (%)	Moyenne O ₂ dans H ₂ (%)	Maximum O ₂ dans H ₂ (%)	H ₂ O Adsorbée (kg)
Créneaux	Février	0.03 (REF)	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%	23.27
		0.05	0.56%	2.96%	0.04%	0.08%	23.81
		0.1	0.58%	3.03%	0.04%	0.08%	23.89
		0.3	0.58%	3.07%	0.04%	0.08%	24.02
	Août	0.03 (REF)	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%	24.30
		0.05	0.61%	3.19%	0.04%	0.09%	24.58
		0.1	0.59%	3.21%	0.04%	0.09%	24.96
		0.3	0.60%	2.77%	0.04%	0.09%	25.38
Solaire	Février	0.03 (REF)	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
		0.05	1.41%	2.41%	0.05%	0.20%	6.78
		0.1	1.52%	2.85%	0.04%	0.12%	6.88
		0.3	1.63%	2.81%	0.04%	0.23%	6.96
	Août	0.03 (REF)	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%	7.98
		0.05	1.42%	2.52%	0.04%	0.14%	8.06
		0.1	1.39%	2.67%	0.04%	0.13%	8.10
		0.3	1.44%	2.71%	0.04%	0.13%	8.18

Tableau 3-8 : Indicateurs de pureté des gaz pour différentes valeurs de résistance thermique des stacks

Enfin, sur le dispositif expérimental, la température maximale de fonctionnement, qui entraîne un arrêt d'urgence de l'installation, est fixée à 60°C. Cette limite de fonctionnement est sans doute imposée pour des raisons de durabilité, sûreté et fiabilité du système, dégradées de manière critiques, au-delà de cette température. Par conséquent, avant d'en conclure sur l'intérêt réel de calorifuger les stacks, il serait nécessaire d'intégrer l'ensemble des impacts liés à une augmentation de la température des stacks, mentionnés ci-dessus. En l'état, le modèle ne permet pas d'évaluer ces impacts de manière quantitative. Néanmoins, le caractère adaptable et modulable du modèle permet d'envisager l'intégration de ces problématiques dans des développements ultérieurs.

3.3.4.3 Influence de la valeur de température nominale de fonctionnement des stacks : résultats et interprétations

Les différents indicateurs relatifs à la variation de la valeur de la température nominale des stacks sont présentés au sein du Tableau 3-9 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Température nominale (K)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Température moyenne des stacks (K)	Consommation du circuit froid (kWh)	% temps de fonctionnement au-dessus T_nominale
Créneaux	Février	318.15	55.18	67.70	310.03	4.21	0.92%
		328.15 (REF)	54.35	66.70	315.80	0.79	0.10%
		338.15	54.07	66.37	317.71	0.00	0.00%
		348.15	54.07	66.37	317.71	0.00	0.00%
	Août	318.15	54.17	66.65	318.83	8.91	60.20%
		328.15 (REF)	53.80	66.18	322.00	5.81	14.16%
		338.15	53.10	65.31	327.95	1.59	1.26%
		348.15	52.78	64.92	330.60	0.16	0.01%
Solaire	Février	318.15	55.98	71.21	290.01	0.45	0.04%
		328.15 (REF)	55.57	70.66	290.97	0.00	0.00%
		338.15	55.57	70.66	290.97	0.00	0.00%
		348.15	55.57	70.66	290.97	0.00	0.00%
	Août	318.15	54.85	70.80	304.61	2.85	11.50%
		328.15 (REF)	54.24	69.89	306.71	0.91	1.17%
		338.15	53.92	69.43	307.91	0.08	0.01%
		348.15	53.90	69.39	308.05	0.00	0.00%

Tableau 3-9 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de température nominale de fonctionnement

L'augmentation de la température nominale a pour effet direct de réduire le recours à l'unité de refroidissement et d'augmenter la température moyenne des stacks. L'efficacité des stacks et du système s'en trouvent alors améliorées. Par rapport à la configuration de référence, l'augmentation de la valeur de la température nominale jusqu'à 75°C n'a réellement d'intérêt que pour le profil « Créneaux Août », pour lequel les gains d'efficacité se chiffrent à près de 2%. Pour les autres profils, étant donné que le temps de fonctionnement des stacks au-dessus de la valeur de température nominale n'excède pas 1% du temps total pour la configuration de référence, l'augmentation de la température nominale entraîne des gains d'efficacité relativement limités voire inexistantes.

Pour autant, tel qu'évoqué précédemment, il est important d'intégrer l'ensemble des impacts liés à une augmentation de la température de fonctionnement des stacks et pas seulement l'accroissement de l'efficacité de ces derniers. Ces impacts sont notamment liés au phénomène de perméation des gaz et toutes les problématiques qui en découlent : qualité des gaz fournis, durabilité, sûreté, fiabilité, etc. La valeur optimum pourrait ainsi être déterminée en considérant, non seulement le comportement thermique du système et le type de sollicitations auxquelles ce dernier est soumis, mais également les contraintes de sûreté, fiabilité et durabilité liées à la température de fonctionnement des stacks.

3.3.4.4 Influence du débit de circulation d'eau : résultats et interprétations

Les différents indicateurs relatifs à la variation de la valeur du débit de circulation d'eau sont présentés au sein Tableau 3-10 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Débit circulation (L.min ⁻¹)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Température moyenne des stacks (K)	Consommation du circuit froid (kWh)
Créneaux	Février	1	54.32	66.68	316.02	1.70
		3	54.34	66.69	315.86	0.89
		5 (REF)	54.35	66.70	315.80	0.79
		10	54.36	66.70	315.76	0.71
	Août	1	53.52	65.90	323.91	7.61
		3	53.75	66.13	322.28	6.17
		5 (REF)	53.80	66.18	322.00	5.81
		10	53.83	66.21	321.82	5.49
Solaire	Février	1	55.50	70.57	291.12	0.01
		3	55.55	70.63	291.00	0.00
		5 (REF)	55.57	70.66	290.97	0.00
		10	55.58	70.67	290.94	0.00
	Août	1	54.16	69.82	306.92	1.38
		3	54.23	69.88	306.73	0.99
		5 (REF)	54.24	69.89	306.71	0.91
		10	54.25	69.91	306.67	0.86

Tableau 3-10 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de débit de circulation de l'eau au sein du système

L'augmentation du débit de circulation entraîne une meilleure évacuation thermique de la chaleur produite par les stacks d'où une température moyenne des stacks diminuant très faiblement. L'efficacité des stacks s'en trouve légèrement moins importante, de même que la sollicitation de l'unité de refroidissement des stacks. L'impact sur l'efficacité du système est alors très limité.

Par ailleurs, le débit de circulation de l'eau ne semble pas avoir d'impact significatif sur la pureté des gaz (tableau de résultat en annexe de ce chapitre). En revanche, afin de définir le débit de circulation optimum en fonction des conditions opératoires et de la sollicitation du système, il serait nécessaire d'intégrer précisément l'impact de la variation du débit de circulation sur la consommation électrique des pompes ainsi que sur le comportement des bulles en cœur de cellules, et les problématiques diphasiques associées.

3.3.5 Comportement fluidique

3.3.5.1 Enjeux de conception et plan de simulation

Le premier enjeu concernant le comportement fluidique du système est lié à son temps de réponse et à sa flexibilité du système lorsque celui-ci est piloté en consigne de production d'hydrogène. En effet, la dynamique fluidique est responsable d'une grande partie du temps de réponse entre la variation de la consigne de production d'hydrogène du système et la variation correspondante du débit de sortie d'hydrogène. Un des enjeux concernant cet axe d'étude est donc de conférer au système un meilleur temps de réponse fluidique et une meilleure flexibilité lorsque ce dernier est piloté en consigne de production d'hydrogène. Cela

peut se faire en réduisant les volumes disponibles pour les gaz au sein du système : les volumes des séparateurs et le volume de l'unité de purification notamment.

Un autre moyen d'améliorer la capacité de charge du système lorsqu'il est piloté en consigne de production d'hydrogène peut être d'introduire un stockage tampon. Le système fonctionne alors de telle sorte de maintenir la pression de ce stockage constante : une boucle de régulation est mise en place afin d'asservir le point de fonctionnement du système en fonction de l'écart entre la pression de consigne et la pression réellement mesurée de ce stockage tampon (Figure 3-25). La capacité de ce stockage doit être suffisamment grande pour que sa pression ne subisse pas de trop grandes variations qu'elles que soient les conditions de soutirage de l'hydrogène et le temps de réponse fluide du système. Améliorer le suivi de la consigne en débit de production d'hydrogène peut également se faire à travers la modification du contrôle du système afin que ce dernier puisse intégrer les différentes pertes (rendement de Faraday, perméation, purification) dans le calcul du point de fonctionnement des stacks.

Un second enjeu représente la fourniture de l'hydrogène à la pression requise par l'usage en aval du système d'électrolyse. Le niveau de pression de l'hydrogène en sortie du système dépend, d'une part, de la valeur de pression nominale, et d'autre part du type de contrôle mis en place pour la pressurisation du système et le contrôle des vannes pneumatiques. Un autre levier envisageable afin de modifier le niveau de pression de l'hydrogène délivré par l'hydrogène serait d'intégrer un compresseur en aval du système d'électrolyse. A l'instar de quelques études présentes dans la littérature [85], il est envisageable de comparer le comportement dynamique d'un système d'électrolyse haute pression en comparaison d'un système d'électrolyse basse-pression couplé à un compresseur. Ce type d'étude n'entrant pas dans le périmètre de la thèse, cela ne sera pas traité au sein de ce mémoire.

Ensuite, les dynamiques fluidiques et thermiques sont intimement liées. Le comportement thermique des stacks impactant largement l'efficacité du système, ce couplage thermofluidique ne peut être ignoré et représente un enjeu de conception pour les systèmes d'électrolyse PEM. Par ailleurs, le comportement des bulles en cœur de cellules, leur formation, leur coalescence, leur détachement et leur évacuation implique des problématiques diphasiques et donc des enjeux de conception, notamment d'un point de vue efficacité, sûreté et fiabilité. La variation du débit de circulation d'eau ayant déjà un impact sur la dynamique thermique du système d'électrolyse, il serait dès lors intéressant d'analyser son impact sur le comportement des bulles en cœur de cellules [70]. Néanmoins, étant donné la non-prise en compte des problématiques diphasiques au sein du modèle, il n'est pas possible de mener à bien cette étude particulière.

Enfin, le fait de devoir maintenir les niveaux d'eau des séparateurs dans leur gamme nominale de fonctionnement implique des enjeux particuliers en ce qui concerne le comportement fluide du système : (i) stabiliser la pression du système et du débit de sortie selon l'usage de l'hydrogène considéré ; (ii) réduire les mouvements mécaniques, notamment la fréquence d'ouverture des vannes afin de prévenir leur dégradation ; (iii) minimiser les grandes variations de pression qui peuvent représenter des contraintes mécaniques sur les matériaux. Le traitement de ces problématiques passe par la modification des niveaux d'eau de déclenchement (impact sur chutes de pression et de débit, et sur le nombre d'ouverture-fermeture des vannes hydrauliques), et par le type de contrôle automatique implémenté pour

les vannes hydrauliques. Ces enjeux étant d'une importance moindre vis-à-vis des autres présentés ci-dessus, ils ne sont pas traités au sein de ces travaux de thèse. L'ensemble de ces enjeux sont présentés au sein du Tableau 3-11.

Hardware	Volumes
	Intégration stockage tampon et dimensionnement
	Type de vannes
Software	Pression nominale de fonctionnement
	Niveaux d'eau de déclenchement des vannes
	Contrôle des vannes hydrauliques
	Phase de pressurisation et contrôle des vannes pneumatiques
	Débit de circulation d'eau
	Contrôle stockage tampon
	Calcul du point de fonctionnement des stacks

Tableau 3-11 : Vecteurs de variation pour l'axe fluide

Etant donné les différents enjeux de conception présentés, et les possibilités du modèle, le plan de simulation en ce qui concerne la dynamique fluide du système est présenté au sein du Tableau 3-12. Il est à noter que l'intégration d'un stockage tampon et le pilotage du système d'électrolyse en fonction de la pression de ce dernier n'a pas de sens avec des profils de sollicitation en puissance électrique. Ainsi, pour ce cas particuliers, les simulations sont réalisées uniquement avec le profil de sollicitation en débit de production d'hydrogène.

Volume Purification (L)	40 (REF)
	10
	20
	30
Stockage Tampon	Sans (REF)
	PID
	TOR

Tableau 3-12 : Plan de simulation pour l'axe fluide

3.3.5.2 Influence du volume disponible pour les gaz : Résultats et interprétations

Les différents indicateurs relatifs à la diminution des volumes des circuits de gaz du système sont présentés au sein Tableau 3-13 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Volume circuit gaz (L)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Hydrogène perdu (kg)
Créneaux	Février	10	53.83	66.05	0.01
		20	54.01	66.28	0.18
		30	54.20	66.51	0.35
		40 (REF)	54.35	66.70	0.50
	Août	10	53.31	65.57	0.01
		20	53.49	65.79	0.16
		30	53.65	66.00	0.32
		40 (REF)	53.80	66.18	0.46
Solaire	Février	10	54.00	68.67	0.12
		20	54.54	69.36	0.26
		30	55.11	70.09	0.40
		40 (REF)	55.57	70.66	0.52
	Août	10	52.80	68.04	0.13
		20	53.32	68.70	0.28
		30	53.82	69.35	0.43
		40 (REF)	54.24	69.89	0.55

Tableau 3-13 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de volumes disponibles pour les gaz au sein du système

Le premier impact de la diminution des volumes est la réduction de la quantité d'hydrogène nécessaire pour pressuriser le système. Ainsi, la phase de pressurisation est plus rapide, moins gourmande en énergie, et la quantité d'hydrogène perdu liée à la pressurisation du système est moins importante. A consommation électrique à peu près égale, la quantité d'hydrogène réellement produite par le système est plus importante ce qui a pour effet d'accroître son efficacité. Ces gains sont d'autant plus importants que l'hydrogène de pressurisation représente une grande part dans l'hydrogène total produit par les stacks. Ainsi, ces derniers se chiffrent entre 2 et 3 % pour les profils PV alors qu'ils ne sont que de 1% pour les profils en créneaux.

Du fait des hypothèses du modèle, cette réduction du volume disponible pour les gaz ne présente pas d'impact significatif sur la pureté des gaz en sortie du système. Dans la réalité, la réduction du volume disponible pour les gaz, notamment le volume de l'unité de purification, entraîne des temps de séjours des gaz plus courts au sein de cette dernière. Ces temps de séjours ont un impact sur le processus de purification des gaz. Il serait dès lors nécessaire d'intégrer un modèle d'unité de purification plus complexe intégrant l'impact de sa conception, de son dimensionnement (caractéristiques cinétiques, volume, surface disponible, capacité de remplissage) et de son taux de remplissage sur ses performances. Le dimensionnement de cette unité doit ainsi représenté un compromis entre efficacité de production et qualité des gaz fournis.

3.3.5.3 Impact de l'intégration d'un stockage tampon : Résultats et interprétations

Le stockage tampon introduit au sein du modèle est dimensionné de telle sorte de pouvoir fournir quoiqu'il arrive le débit de consigne d'hydrogène en sortie de système. Le modèle Bond Graph de ce composant associé au dimensionnement utilisé est exposé en annexe de ce chapitre. Les différents indicateurs relatifs à l'intégration d'un stockage tampon en aval du système de contrôle et au type de contrôle implémenté (PID ou TOR) sont présentés au sein du Tableau 3-14 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Stockage Tampon	Consommation Stacks (kWh)	Consommation système (kWh)	H ₂ disponible en sortie de système (kg)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)
Créneaux	Février	Sans (REF)	2776.25	3406.86	51.08	54.35	66.70
		TOR	3256.57	3947.62	57.27	56.87	68.93
		PID	3032.36	3741.33	56.98	53.22	65.66
	Août	Sans (REF)	2750.05	3382.79	51.12	53.80	66.18
		TOR	3242.39	3938.20	57.25	56.63	68.78
		PID	3003.99	3714.92	56.97	52.73	65.20

Tableau 3-14 : Indicateurs de performance du système pour l'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène

Puisque le stockage tampon est dimensionné de telle sorte de pouvoir fournir quoiqu'il arrive le débit de consigne d'hydrogène en sortie de système, peu importe le type de contrôle implémenté, la consigne de demande en hydrogène est parfaitement suivie. Par rapport à un système dépourvu de stockage tampon, et lorsque ce dernier est piloté en consigne de production d'hydrogène, le système est beaucoup plus flexible et possède une bien meilleure capacité de suivi charge, comme en atteste le temps de suivi de la consigne (Tableau 3-15).

Profil Sollicitation	Profil Température	Stockage Tampon	Nombre arrêt-démarrage système	Hydrogène perdu (kg)	Temps de fonctionnement Système ON (h)	% Temps suivi consigne à 5%	% Temps suivi consigne à 10%
Créneaux	Février	Sans (REF)	8	0.50	170.77	0.43%	70.48%
		TOR	24	2.50	166.93	100.00%	100.00%
		PID	0	0.29	191.91	100.00%	100.00%
	Août	Sans (REF)	8	0.46	170.77	0.82%	71.69%
		TOR	28	2.70	167.11	100.00%	100.00%
		PID	0	0.30	191.91	100.00%	100.00%

Tableau 3-15 : Indicateurs de fonctionnement du système pour l'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène

Bien que les stacks fonctionnent à plus haut régime pour un contrôle TOR que pour un contrôle PID, l'efficacité globale du système est plus importante pour un contrôle de type PID que de type TOR. Cela s'explique par la multiplication du nombre d'arrêt démarrage pour un contrôle TOR et par conséquent une quantité d'hydrogène perdu bien plus importante pour un contrôle TOR que pour un contrôle PID.

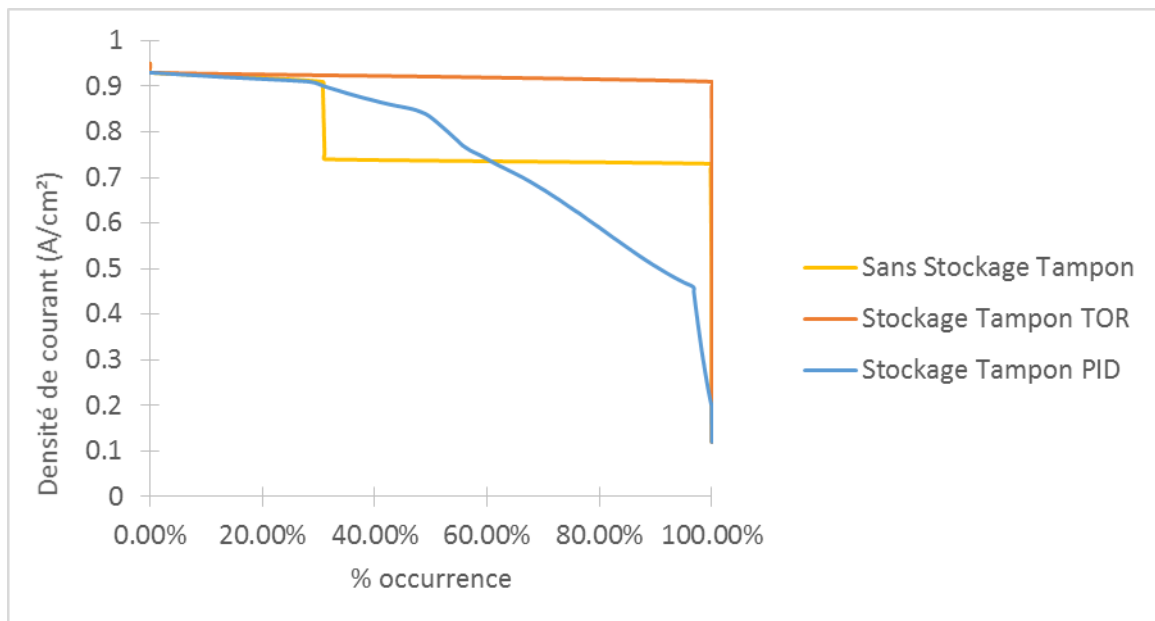


Figure 3-34 : Distribution de la densité de courant des stacks dans le cadre de l'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène

L'intégration d'un stockage tampon TOR permet de diminuer le temps de fonctionnement du système par rapport à la configuration de référence. En outre, il est intéressant de noter que pour le contrôle PID, le système ne s'éteint pas sur toute la durée du profil. Cela s'explique par le fait que lorsque le système fonctionne à sa capacité de production de maximum, il n'est pas en mesure de compenser complètement le débit maximal de fourniture d'hydrogène du fait de la perméation des gaz et du rendement de Faraday différent de 1²⁷. Ce dernier continue alors de fonctionner même lorsque le débit de fourniture d'hydrogène est nul afin de faire remonter la pression du stockage tampon à sa valeur de consigne. Les résultats ainsi obtenus doivent permettre d'envisager une optimisation des paramètres du contrôleur afin d'améliorer les performances du système d'électrolyse et de réduire le dimensionnement du stockage tampon.

3.3.6 Comportement électrique du système

3.3.6.1 Enjeux de conception et plan de simulation

Un des premiers enjeux, en ce qui concerne le comportement électrique du système, est d'essayer de limiter le nombre d'arrêt démarrage. En effet, les phases de démarrage et d'extinction du système sont gourmandes en énergie (et quasi incompressible en terme de consommation énergétique), et leur multiplication peut altérer la durabilité du système et induire des phénomènes de dégradation (sources). Pour cela, la durée maximale du mode stand-by a une importance particulière.

Ensuite, un enjeu crucial est de maximiser l'efficacité du système lorsque ce dernier est en fonctionnement. Optimiser l'efficacité du système peut se faire de plusieurs manières (Figure 3-35). La plus simple est de jouer directement sur l'efficacité des cellules électrochimiques. L'objet de ce travail étant de se positionner à l'échelle du système, l'impact de la conception des cellules sur leur efficacité ne sera pas abordé. Une seconde manière est de faire en sorte

²⁷ Cette problématique a déjà été évoquée au paragraphe 3.2.5 de ce chapitre.

que les stacks fonctionnent à plus haute température. Ceci est l'objet de l'axe thermique abordé précédemment, et ne sera donc pas abordé au sein de cette partie.

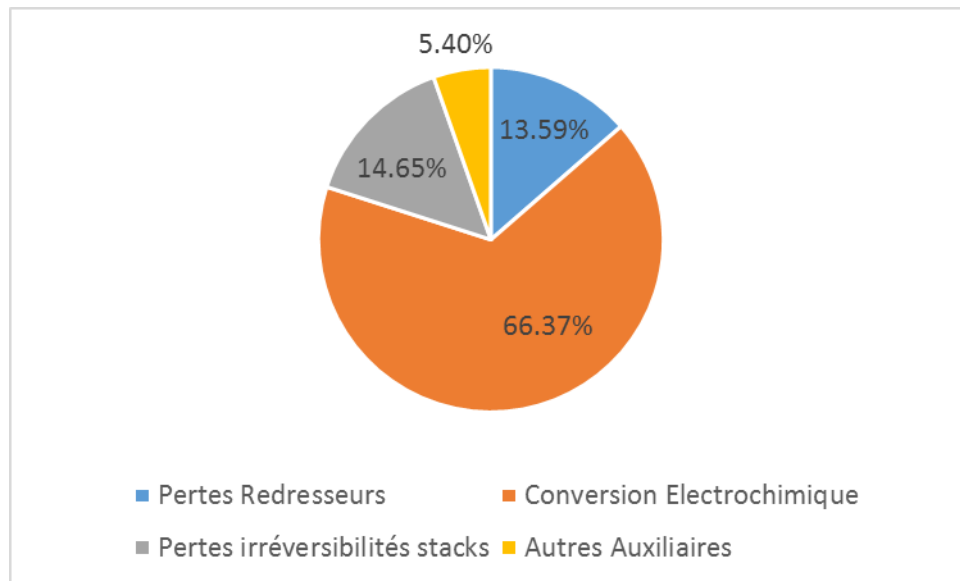


Figure 3-35 : Répartition de la consommation électrique du système obtenue pour la configuration de référence avec le profil Créneaux Aout

Il est également possible de maximiser l'efficacité du système en réduisant la part de consommation des auxiliaires, soit en utilisant des composants mieux dimensionnés et plus efficace, soit en rendant leur fonctionnement modulable en fonction de la sollicitation du système d'électrolyse (notamment pour éviter que la consommation spécifique du système s'envole à bas régime, Figure 3-36). En effet, à l'heure actuelle, lorsque un composant auxiliaire est en fonctionnement, son point de fonctionnement reste constant peu importe le niveau de sollicitation du système. Il s'agirait donc de minimiser la consommation des composants auxiliaires à bas régime, notamment les pompes de circulation, pour éviter que la consommation spécifique du système ne s'envole lorsque ce dernier est peu sollicité. Néanmoins, dans le cas particulier des pompes, le débit de circulation impacte le comportement des bulles en cœur de cellules. Les problématiques diphasiques engendrées n'étant pas intégrées au sein du modèle, ce cas d'étude ne sera pas traité au sein de ce mémoire. Une dernière façon de maximiser l'efficacité du système consiste à faire fonctionner proportionnellement les stacks à plus haut régime. Pour cela, il faut modifier leur nombre et leur dimensionnement afin de jouer sur le caractère modulable du système.

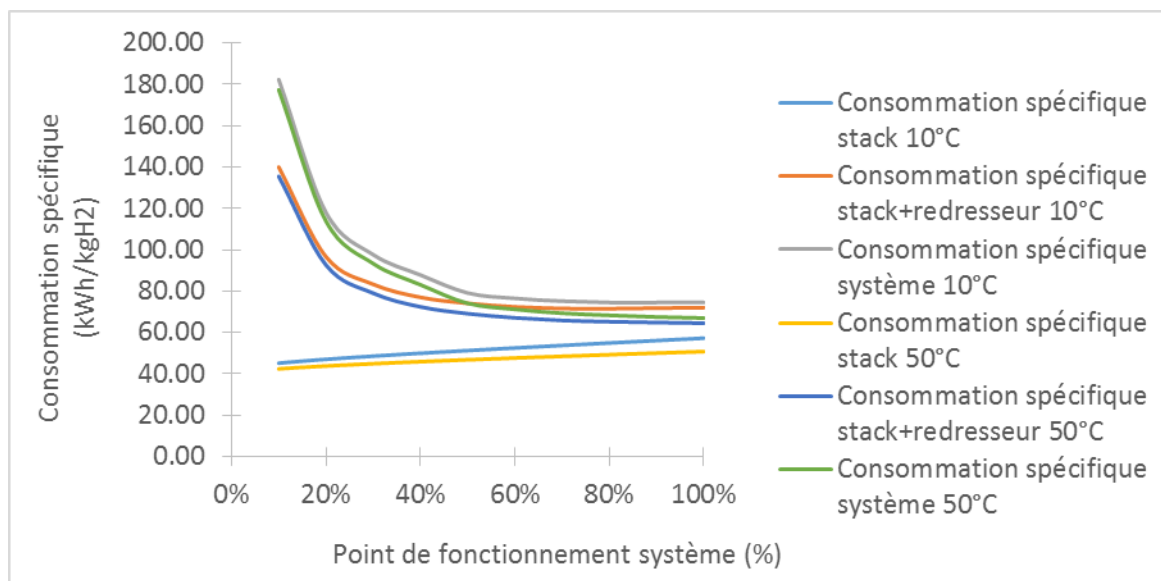


Figure 3-36 : Consommations spécifiques du stack, du stack et de son redresseur et du système en fonction du point de fonctionnement et pour différentes températures

Par ailleurs, afin d'améliorer la flexibilité du système d'électrolyse, il est envisageable de modifier les densités de courant minimales et maximales et ainsi la plage de fonctionnement du système afin de réduire les gammes de puissance non accessible pour le système. Ces dernières ayant été imposées par le constructeur de l'installation, ce cas d'étude particulier n'est pas traité au sein de ces travaux de thèse. Enfin, il s'agit d'améliorer le temps de réponse du système lorsqu'il est sollicité en puissance pour améliorer sa flexibilité et minimiser le coût lié à l'intégration d'un nécessaire dispositif de stockage tampon. Cela peut se faire d'une part en modifiant le contrôle des chaînes de régulation de l'ensemble des composants électriques afin de minimiser leurs temps de réponse. Ces temps de réponse peuvent être effectivement modifiés sur le modèle. Toutefois, leur minimisation implique des contraintes particulières sur les composants d'électronique de puissance qu'il n'est pas possible de représenter au sein du modèle. Cela nécessite en outre de mettre en œuvre des simulations avec des pas de temps très courts. Ainsi l'approche de modélisation retenue ne permet pas de traiter ces problématiques très spécifiques de manière exhaustive.

L'ensemble de ces enjeux de conception en ce qui concerne le comportement électrique du système d'électrolyse est résumé au sein du Tableau 3-16. Le plan de simulation effectivement réalisé en ce qui concerne cet axe d'étude est présenté au sein du Tableau 3-17.

Hardware	Modularité du système : nombre de stack et cellules par stack
	Dimensionnement et efficacité composants auxiliaires
Software	Durée du stand-by
	Temps de réponse des boucles de régulation électrique
	Contrôle modulable des auxiliaires
	Densité de courant minimale et maximale des stacks

Tableau 3-16 : Vecteurs de variation pour l'axe électrique

Durée Stand-By (s)	1200 (REF)
	600
	1800
	3600

Tableau 3-17 : Plan de simulation pour l'axe électrique

3.3.6.2 Influence de la durée maximale du mode stand-by : Résultats et interprétations

Les différents indicateurs relatifs à la modification de la durée de stand-by sont présentés au sein des Tableau 3-18 et Tableau 3-19 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Durée Stand-By (min)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Hydrogène produit (kg)
Créneaux	Février	10	53.83	66.66	51.08
		20 (REF)	54.33	66.67	51.10
		30	53.83	66.73	51.08
		60	53.83	66.84	51.08
	Août	10	53.32	66.14	51.12
		20 (REF)	53.78	66.15	51.14
		30	53.32	66.22	51.12
		60	53.32	66.32	51.12
Solaire	Février	10	53.55	70.61	13.67
		20 (REF)	55.54	70.62	13.67
		30	53.55	70.75	13.65
		60	53.55	71.04	13.60
	Août	10	52.37	69.87	15.48
		20 (REF)	54.21	69.86	15.49
		30	52.37	69.99	15.46
		60	52.37	70.29	15.40

Tableau 3-18 : Indicateurs relatifs à l'efficacité du système pour différentes durées de stand-by

Profil Sollicitation	Profil Température	Durée Stand-By (min)	Nombre d'arrêt démarrage	Hydrogène perdu (kg)	Temps de fonctionnement du système (h)	Temps de fonctionnement des stacks en Stand-By (h)
Créneaux	Février	10	8	0.50	169.44	2.00
		20 (REF)	8	0.50	170.77	4.00
		30	8	0.50	172.10	6.00
		60	8	0.50	176.10	12.00
	Août	10	8	0.46	169.44	2.00
		20 (REF)	8	0.46	170.77	4.00
		30	8	0.46	172.10	6.00
		60	8	0.46	176.10	12.00
Solaire	Février	10	8	0.53	68.60	2.26
		20 (REF)	8	0.52	69.66	3.39
		30	8	0.52	70.74	4.78
		60	8	0.51	74.08	8.60
	Août	10	11	0.57	83.12	3.82
		20 (REF)	9	0.55	84.06	5.48
		30	9	0.55	85.31	7.47
		60	9	0.54	89.12	11.90

Tableau 3-19 : Indicateurs relatifs au fonctionnement du système pour différentes durées de stand-by

Etant donnée la nature du profil en créneaux (créneaux de fonctionnement de 3 heures), la durée de stand-by n'a aucun impact sur le nombre d'arrêt démarrage, l'hydrogène produit ou l'hydrogène perdu. L'allongement de la durée de stand-by entraîne seulement une augmentation du temps de fonctionnement du système. A quantité d'hydrogène produit égale, cela entraîne des consommations supplémentaires qui viennent diminuer très légèrement l'efficacité du système. Les mêmes interprétations sont valables pour le profil PV Février, étant donné sa nature très ensoleillée, déjà évoquée précédemment. Pour le profil PV Août le passage d'une durée de stand-by de 10 minutes à 20 minutes permet de réduire le nombre d'arrêt démarrage et donc légèrement l'hydrogène perdu. Cela a pour impact d'augmenter très légèrement l'hydrogène produit par le système et l'efficacité de ce dernier. En revanche, au-delà de 20 minutes, les interprétations réalisées pour les profils en créneaux, aucun impact sur le nombre d'arrêt démarrage mais augmentation du temps de fonctionnement et diminution de l'efficacité du système, demeurent valables.

Ensuite, sachant que le phénomène de perméation des gaz se poursuit durant la phase de stand-by car le système reste pressurisé, la prolongation de la durée de stand-by implique une dégradation de la pureté des gaz et toutes les problématiques que cela engendre. En particulier, les seuils de mélange explosifs sont atteints ou quasi-atteints systématiquement pour une durée de stand-by de 60 minutes, ainsi que pour une durée de 30 minutes pour les profils de température « Août » peu importe le profil de sollicitation. En revanche la durée de stand-by n'a pas d'impact sur la quantité d'eau adsorbée par l'unité de purification.

Profil Sollicitation	Profil Température	Durée Stand-By (min)	Quantité H ₂ O adsorbée (kg)	Moyenne H ₂ dans O ₂ (%)	Maximum H ₂ dans O ₂ (%)	Moyenne O ₂ dans H ₂ (%)	Maximum O ₂ dans H ₂ (%)
Créneaux	Février	10	23.28	0.38%	1.55%	0.04%	0.06%
		20 (REF)	23.27	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%
		30	23.27	0.58%	3.29%	0.04%	0.09%
		60	23.27	0.59%	3.62%	0.05%	0.11%
	Août	10	24.30	0.45%	1.85%	0.04%	0.06%
		20 (REF)	24.30	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%
		30	24.30	0.75%	4.35%	0.04%	0.09%
		60	24.30	0.79%	5.30%	0.05%	0.12%
Solaire	Février	10	6.48	0.78%	1.47%	0.04%	0.15%
		20 (REF)	6.47	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%
		30	6.46	1.50%	2.78%	0.05%	0.12%
		60	6.43	1.55%	2.80%	0.06%	0.15%
	Août	10	8.00	0.79%	1.71%	0.04%	0.15%
		20 (REF)	7.98	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%
		30	7.97	1.86%	3.74%	0.05%	0.34%
		60	7.94	2.10%	4.56%	0.06%	0.17%

Tableau 3-20 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différentes durées de stand-by

Enfin, de même que pour le fonctionnement général du système, la durée de stand-by a très peu d'impact sur le dimensionnement du tampon électrique pour les profils de sollicitations sélectionnés (tableau de résultats en annexe de ce chapitre). L'allongement de la durée de stand-by n'a donc de sens que pour des sollicitations très erratiques afin de diminuer le nombre d'arrêt démarrage et optimiser les performances du système.

3.3.7 Perméation des gaz

3.3.7.1 Enjeux de conception et plan de simulation

Les enjeux et les problématiques liés à la perméation des gaz ont déjà été évoqués au sein de ce présent mémoire. Ils sont rapidement résumés ci-dessous : (i) pureté des gaz produits ; (ii) pertes d'efficacité du système liées, d'une part, aux réactions parasites en cœur de cellule, et d'autre part, aux procédés de purification des gaz, pouvant consommer de l'énergie et/ou de l'hydrogène produit par les stacks ; (iii) sûreté du système de par le risque de former des atmosphères explosives ; (iv) durabilité des cellules électrochimique du fait de la dégradation de la membrane liée au passage de l'oxygène dans l'hydrogène (production d'eau oxygénée et cycle de Femton).

S'affranchir en partie de l'ensemble de ces problématiques nécessite de diminuer l'amplitude du phénomène de cross-perméation des gaz. Pour cela, le levier d'action disponible est de modifier l'épaisseur de la membrane. Cette dernière est un paramètre clé dans la conception de systèmes d'électrolyse PEM car, une membrane plus épaisse permet, d'une part, de diminuer la perméation des gaz et toutes les problématiques qui y sont associées. D'autre part, cela implique des surtensions ohmiques plus importantes et une baisse d'efficacité des cellules électrochimiques.

Par ailleurs, pour améliorer le processus de purification des gaz, plusieurs solutions sont envisageables : (i) modifier la capacité de remplissage du sécheur, (ii) modifier la surface d'adsorption disponible au sein du sécheur, (iii) modifier le mode de régénération du sécheur ; (iv) intégrer d'autres composants de purification tels qu'un déoxo (pour enlever la fraction d'oxygène dans l'hydrogène), un condenseur, un coalesceur, etc. L'ensemble de ces solutions ne sont pas étudiées au sein du modèle car les traiter fait appel à des développements supplémentaires relativement compliqués.

L'ensemble de ces enjeux de conception en ce qui concerne la problématique de la perméation des gaz sont résumés au sein du Tableau 3-21. Le seul vecteur de variation qui sera étudié est l'épaisseur de la membrane. Le plan de simulation effectivement réalisé en ce qui concerne cet axe d'étude est présenté au sein du Tableau 3-22.

Hardware	Epaisseur de la membrane
	Dimensionnement de l'unité de purification : volume et surface
	Mode de régénération de la purification
	Autres composants
Software	Contrôle de la régénération de la purification

Tableau 3-21 : Vecteurs de variation pour l'axe perméation des gaz

		Type Nafion
Epaisseur Membrane (inches)	7 (REF)	117
	5	115
	10	1110

Tableau 3-22 : Plan de simulation l'axe perméation des gaz

3.3.7.2 Influence de l'épaisseur de la membrane : Résultats et interprétations

Les différents indicateurs relatifs à la modification de l'épaisseur de la membrane sont présentés au sein du Tableau 3-23 pour l'ensemble des cas simulés.

Profil Sollicitation	Profil Température	Epaisseur Membrane (inches)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Hydrogène disponible en sortie de système (kg)
Créneaux	Février	5	52.79	65.40	51.17
		7 (REF)	54.33	66.67	51.10
		10	55.37	68.56	51.01
	Août	5	52.24	64.82	51.21
		7 (REF)	53.78	66.15	51.14
		10	54.86	68.03	51.05
Solaire	Février	5	52.71	69.44	13.90
		7 (REF)	55.54	70.62	13.67
		10	54.77	72.38	13.34
	Août	5	51.55	68.70	15.75
		7 (REF)	54.21	69.86	15.49
		10	53.61	71.67	15.10

Tableau 3-23 : Indicateurs relatifs à l'efficacité du système pour différentes épaisseurs de membrane

Accroître l'épaisseur de la membrane induit une augmentation des surtensions ohmiques en cœur de cellule et donc une augmentation de la tension de cellule pour une densité de courant équivalente. Cela se traduit par une efficacité du stack et du système qui diminuent légèrement tout comme la quantité d'hydrogène produite.

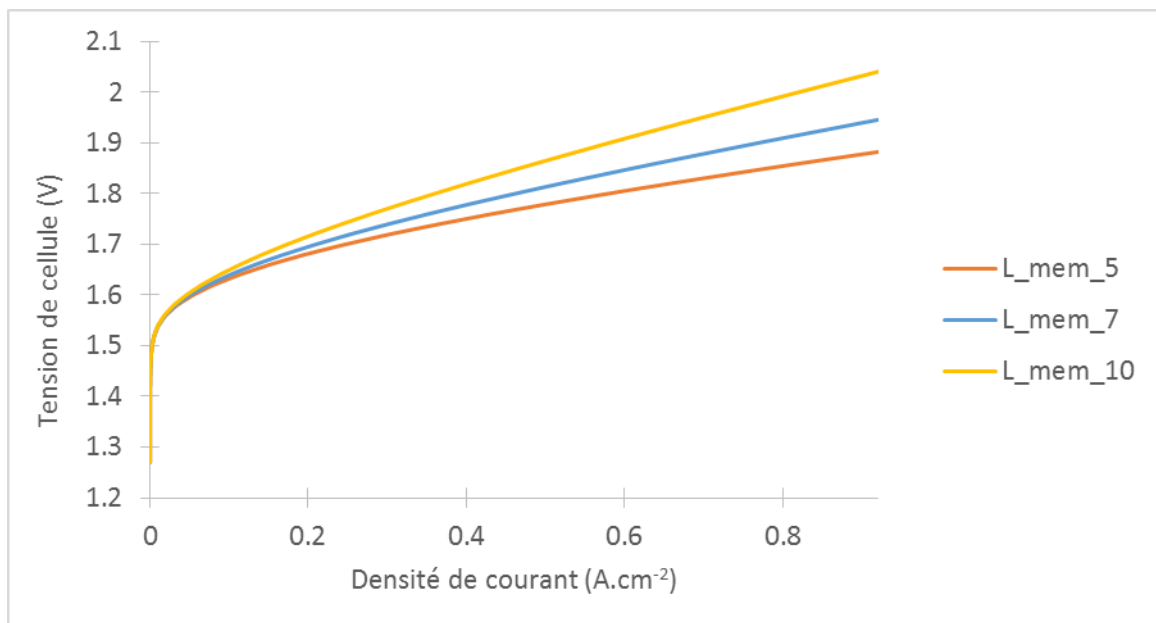


Figure 3-37 : Courbes de polarisation à 25°C pour différentes épaisseurs de membrane

Par ailleurs, l'épaisseur de la membrane a un impact direct sur le phénomène de perméation des gaz. Augmenter sa valeur permet de réduire l'intensité de ce phénomène et donc de réduire toutes les problématiques qui en découlent, notamment le risque de formation d'atmosphère explosive et la pureté des gaz (Tableau 3-24). Ainsi, pour en déduire l'épaisseur optimale de la membrane en fonction de l'usage de l'hydrogène en aval du système, il serait

nécessaire d'intégrer toutes les problématiques liées à la perméation des gaz : réactions parasites, pertes d'efficacité, durabilité et dégradation des performances.

Profil Sollicitation	Profil Température	Epaisseur Membrane (inches)	Quantité H ₂ O adsorbée (kg)	Moyenne H ₂ dans O ₂ (%)	Maximum H ₂ dans O ₂ (%)	Moyenne O ₂ dans H ₂ (%)	Maximum O ₂ dans H ₂ (%)
Créneaux	Février	5	22.90	0.66%	3.25%	0.06%	0.10%
		7 (REF)	23.27	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%
		10	23.73	0.38%	1.94%	0.03%	0.05%
	Août	5	24.15	0.84%	4.25%	0.06%	0.10%
		7 (REF)	24.30	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%
		10	24.61	0.43%	2.36%	0.03%	0.06%
Solaire	Février	5	6.42	1.60%	3.15%	0.08%	0.31%
		7 (REF)	6.47	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%
		10	6.51	0.84%	1.46%	0.03%	0.08%
	Août	5	8.03	1.77%	3.70%	0.06%	0.18%
		7 (REF)	7.98	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%
		10	7.89	0.95%	1.80%	0.03%	0.17%

Tableau 3-24 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différentes épaisseurs de membrane

3.3.8 Synthèse des modifications de conception évaluées et perspectives

Un ensemble des vecteurs de variations à l'échelle du système quant aux enjeux de conception évoqués précédemment ont été répertoriés. Certains d'entre eux ont été évalués sur la base de simulations moyen-terme, de l'ordre de la semaine, pour différents profils de sollicitation et par rapport à la configuration de référence, c'est-à-dire le système d'électrolyse PEM installé au CEA. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- Le système fonctionne de manière moins efficace lorsqu'il est soumis à une sollicitation de type photovoltaïque par rapport à un fonctionnement en créneaux (5 à 6% moins efficace) ;
- Le système fonctionne de manière moins efficace l'hiver par rapport à l'été (1 à 2% moins efficace) ;
- S'il n'y a pas d'autres sources de chaleur au sein du système, augmenter la température moyenne de fonctionnement des stacks ne peut se faire uniquement en augmentant leur température nominale de fonctionnement. Il est également nécessaire de les calorifuger. L'augmentation de leur température moyenne de fonctionnement permet d'améliorer leur efficacité au détriment de la qualité des gaz fournis et du risque de constituer des atmosphères explosives.
- La diminution du volume de circuits de gaz permet d'améliorer la dynamique fluide du système, de diminuer la quantité d'hydrogène perdu et donc d'améliorer l'efficacité du système (de 1 à 3% selon le profil retenu, les gains les plus importants étant pour les profils PV). Ainsi le dimensionnement de ces circuits doit être optimisé pour minimiser les volumes notamment lorsque le système est soumis à des sollicitations très erratiques.
- L'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène associé à un contrôle adapté confère au système bien plus de flexibilité, et permet d'améliorer son efficacité de fonctionnement (près de 2%).

- L'augmentation de la durée stand-by ne présente pas d'intérêt sur les profils retenus : cela ne permet pas de diminuer le nombre d'arrêt démarrage, entraîne une baisse de l'efficacité et une dégradation de la qualité des gaz produits, et augmente le risque de constituer des atmosphères explosives. Ce constat se doit d'être vérifié pour des profils de sollicitations bien plus erratiques que ceux utilisés.
- L'épaisseur de la membrane est un paramètre de conception qu'il est nécessaire d'optimiser du fait de son impact non négligeable sur l'efficacité du système (près de 5% de différence lorsqu'on passe du simple au double). Il est nécessaire de trouver un compromis entre les pertes ohmiques, la diminution du rendement de Faraday et la pureté des gaz produits.

Même si les modifications de conception simulées ont pour la plupart un intérêt limité quant à l'optimisation du design du système d'électrolyse, l'intérêt du modèle réside dans le fait d'évaluer au moins de manière qualitative l'ensemble de leurs impacts. Cette seconde partie a ainsi permis d'illustrer les potentialités du modèle en tant qu'outil d'aide à la conception de système d'électrolyse PEM. La représentation de l'intégralité du système permet, non seulement de simuler un grand nombre de modifications de conception, mais également d'évaluer l'ensemble de leurs impacts, au moins d'un point de vue qualitatif, sur le comportement dynamique du système.

Par ailleurs, il est nécessaire de garder à l'esprit que les résultats de simulations sont représentatifs des particularités des cas d'études simulés : la configuration de référence, représentative de l'installation disponible au CEA, la nature des profils de sollicitations, les gammes de paramètres étudiées, etc. Il est dès lors difficile d'en tirer des conclusions dans l'absolu sur la conception des systèmes d'électrolyse PEM. Néanmoins, de par sa nature adaptable aussi bien en termes d'architecture, de paramétrage que de type de sollicitations envisageables, le modèle est utilisable pour mener à bien ce genre d'étude pour de nombreux systèmes et cas d'étude particuliers.

Suite à ce travail, différentes perspectives apparaissent. La première est de poursuivre les travaux entrepris ici afin d'évaluer les impacts d'autres modifications de conception mentionnées au sein de cette partie, comme par exemple les stratégies de répartition multistacks, le fonctionnement modulé des auxiliaires ou encore la pression nominale de fonctionnement.

Ensuite, la seconde perspective concerne le modèle et son amélioration afin : (i) de pouvoir envisager la mise en simulation de modifications de conception supplémentaires, (ii) de quantifier plus précisément certains impacts. En particulier, il serait intéressant de prendre en compte certains phénomènes en cœur de cellule afin quantifier plus précisément les impacts liés à la perméation des gaz (notamment les pertes d'efficacité liées à leur recombinaison) et à l'hydrodynamique des bulles. Ne pas considérer les pompes, les refroidisseurs et les ventilateurs comme des sources idéales de flux et intégrer la modélisation de leurs composantes électriques permettrait également d'étudier plus précisément l'impact de leur dynamique, de leur contrôle et de leur dimensionnement sur le comportement du stack et sur la consommation électrique du système. L'amélioration de la modélisation de l'unité de purification à travers la prise son efficacité de fonctionnement en fonction de son

dimensionnement et des conditions opératoires auxquelles elle est soumise doit permettre de quantifier plus précisément la pureté des gaz en sortie de système.

La troisième perspective a trait à la technologie d'électrolyse PEM de manière générale et la mise en œuvre de travaux spécifiques, non réalisables avec l'approche de modélisation retenue. Ces travaux spécifiques pourraient notamment se destiner à mieux comprendre le comportement des gaz et l'hydrodynamique des bulles en cœur de cellule, à étudier précisément la dynamique de couplage entre un stack d'électrolyse et son convertisseur, etc.

Enfin, dans le but d'intégrer les effets de l'intermittence inter saisonnières des conditions opératoires, et envisager la réalisation d'études technico-économiques, les impacts des leviers d'amélioration identifiés doivent être évalués sur la base de simulations long-terme. C'est l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

3.4 Simulations long-terme et perspectives pour la mise en œuvre d'analyses technico-économiques

La partie précédente a permis de mentionner et d'évaluer les impacts de modifications de conception sur des profils de l'ordre de la semaine. Afin d'intégrer et de capter les variations inter saisonnières, il est nécessaire d'évaluer ces impacts à l'aide de simulations long-terme. Les résultats obtenus peuvent ensuite être intégrés dans des analyses technico-économiques. Ce paragraphe constitue ainsi une ouverture sur l'utilisation des outils de modélisation et de simulation pour la mise en œuvre d'analyse technico-économiques.

3.4.1 Simulations long-terme

3.4.1.1 Définition du profil de sollicitation et architectures système retenues

Pour mener à bien ces simulations long-terme, une durée d'un an a été retenue afin d'intégrer l'intermittence inter saisonnière de la sollicitation et des conditions opératoires. Dès lors un profil PV sur un an, associé à un profil de température ont été utilisés. Le pas de temps de simulation retenu est toujours de 1 seconde.

Les configurations retenues pour la réalisation de ces simulations à l'année sont issues des résultats obtenus précédemment. Ces simulations doivent servir à évaluer les impacts sur un fonctionnement à l'année de différents changements de conception évalués jusqu'à présent sur une semaine. Ces configurations sont résumées ci-après : (i) la configuration de référence représentant l'installation disponible au CEA ; (ii) une configuration permettant de réduire la quantité d'hydrogène de pressurisation dans laquelle le volume disponible pour les gaz est divisé par quatre ; (iii) une configuration permettant un fonctionnement des stacks à plus haute température dans laquelle les stacks sont calorifugés et la température nominale est fixée à 75°C ; (iv) une dernière configuration permettant de réduire les phases d'arrêt-démarrage en allongeant la durée de stand-by et en augmentant l'épaisseur de membrane afin de s'affranchir des problématiques de perméation des gaz.

Nom de la configuration	Changements par rapport à la configuration de référence
Référence	
Configuration 1	Réduction du volume disponible pour les gaz
Configuration 2	Augmentation de la résistance thermique des stacks et augmentation de la température nominale de fonctionnement
Configuration 3	Augmentation de la durée maximale de stand-by et augmentation de l'épaisseur de la membrane

Tableau 3-25 : Résumé des différentes configurations simulées

Pour l'ensemble de ces configurations, le champ photovoltaïque est dimensionné en puissance crête sur la puissance nominale du système d'électrolyse.

3.4.1.2 Résultats et interprétations

Les résultats de simulations obtenus sont interprétés à travers divers indicateurs relatifs au fonctionnement général du système, à son efficacité, à la pureté des gaz et au

dimensionnement du stockage tampon électrique. Ces indicateurs sont résumés au sein du Tableau 3-26, Tableau 3-27 et Tableau 3-28.

Profil Sollicitation	Hydrogène disponible en sortie de système (kg)	Efficacité Stack (kWh.kg ⁻¹)	Efficacité Système (kWh.kg ⁻¹)	Température moyenne des stacks (K)	Consommation du circuit froid (kWh)
Ref	476.14	52.84	72.99	296.01	6.81
Configuration 1	494.40	52.84	70.30	296.01	6.85
Configuration 2	490.99	51.22	70.78	311.10	7.45
Configuration 3	464.38	54.04	74.84	296.30	11.87

Tableau 3-26 : Indicateurs liés à l'efficacité des stacks et du système pour une sollicitation de type photovoltaïque sur une année

D'un point de vue de l'efficacité du système et de la quantité d'hydrogène disponible en sortie de système, les configurations 1 et 2 se montrent plus efficaces que la configuration de référence, respectivement de l'ordre de 3.7% et de 3%. Cela s'explique, d'une part, pour la configuration 1 par la réduction de la quantité d'hydrogène nécessaire à la pressurisation du système et donc une quantité d'hydrogène perdue bien moins importante (8.26 kg contre environ 26.50 kg pour la configuration de référence et la configuration 2). D'autre part, pour la configuration 2, cela est lié à un fonctionnement des stacks à plus haute température (température moyenne des stacks de 311K contre 296K pour la configuration de référence et la configuration 1) et donc une efficacité de fonctionnement accrue de ces derniers (gain de 3% par rapport à la configuration de référence et la configuration 1).

En revanche, la quantité d'hydrogène disponible en sortie du système pour la configuration 3 est moins importante que pour la configuration de référence, et son efficacité s'en trouve dégradée (perte de 2.5% par rapport à la configuration de référence). Cela s'explique par les surtensions ohmiques plus importantes pour cette configuration (liées à l'augmentation de l'épaisseur de la membrane), et donc une baisse de l'efficacité des stacks. Ces surtensions ohmiques conduisent à l'augmentation de la température moyenne des stacks et donc à l'augmentation de la consommation du circuit de refroidissement. Par ailleurs, l'allongement de la durée du stand-by permet de diminuer le nombre d'arrêt-démarrage (400 contre 550 pour les autres configurations) et donc de diminuer la quantité d'hydrogène perdue liée aux phases de pressurisation. Ce gain particulier ne permet pas de compenser les pertes d'efficacité du stack liée à l'augmentation de l'épaisseur de la membrane.

Profil Sollicitation	Nombre d'arrêt démarrage	Hydrogène perdu (kg)	Temps de fonctionnement des stacks (h)	Temps de fonctionnement du système (h)	Temps de fonctionnement des stack en Stand-By (h)
Ref	551	26.59	2070.56	3101.07	288.72
Configuration 1	551	8.26	2070.75	3101.09	290.32
Configuration 2	548	26.55	2090.28	3095.66	298.23
Configuration 3	400	23.88	2030.64	3307.63	556.11

Tableau 3-27 : Indicateurs liés au fonctionnement du système pour une sollicitation de type photovoltaïque sur une année

En ce qui concerne la pureté des gaz, le volume disponible pour les gaz a peu d'impact (configuration 1). En revanche, un fonctionnement des stacks à plus hautes températures (configuration 2) provoque l'augmentation de l'amplitude des flux de perméation des gaz et la pureté des gaz s'en trouve dégradée. En particulier, la limite d'explosivité étant dépassée au moins une fois sur la durée du profil de sollicitation, cette configuration n'est pas viable en termes de sûreté et doit être modifiée (circulation gaz neutre, catalyseurs pour la ré-oxydation de l'hydrogène côté anode, augmentation de l'épaisseur de la membrane, cette dernière solution n'étant pas forcément idéale puisqu'elle tendrait à augmenter la température de fonctionnement des stacks). De même, pour la configuration 3, l'augmentation de l'épaisseur de la membrane ne permet pas de compenser l'allongement de la durée de stand-by et la pureté des gaz s'en trouve dégradée. La limite basse d'explosivité est alors dépassée au moins une fois. Cette configuration n'est donc pas viable en termes de sûreté.

Profil Sollicitation	Quantité H ₂ O adsorbée (kg)	Moyenne H ₂ dans O ₂ (%)	Maximum H ₂ dans O ₂ (%)	Moyenne O ₂ dans H ₂ (%)	Maximum O ₂ dans H ₂ (%)
Ref	245.38	1.14%	2.71%	0.06%	0.40%
Configuration 1	233.42	1.15%	2.79%	0.05%	0.44%
Configuration 2	294.95	1.86%	4.50%	0.05%	0.49%
Configuration 3	239.75	1.50%	4.12%	0.05%	0.55%

Tableau 3-28 : Indicateurs liés à la pureté des gaz pour une sollicitation de type photovoltaïque sur une année

Pour cette raison, associée au gain relativement limité lié à l'allongement de la durée de stand-by (en termes d'arrêt-démarrage et d'hydrogène de pressurisation), la configuration 3 ne présente pas d'intérêt particulier pour une sollicitation de type photovoltaïque d'un système d'électrolyse PEM. En revanche, la configuration 1 et la configuration 2 (moyennant ajustement pour limiter la quantité d'hydrogène dans l'oxygène) permettent d'obtenir des gains d'efficacité non négligeables à même de maximiser la rentabilité économique de systèmes d'électrolyse PEM alimentés exclusivement par une centrale solaire photovoltaïque.

3.4.2 Perspectives pour la mise en œuvre d'analyses technico-économiques

3.4.2.1 De l'intérêt de la prise en compte d'indicateurs technico-économiques

Une sollicitation intermittente implique le fonctionnement du système en dehors de son point ou sa plage de fonctionnement nominal. Cela pose un double problème : (i) puisque les composants du système sont dimensionnés pour un fonctionnement en régime nominal, ils paraissent surdimensionnés par rapport à leur fonctionnement moyen (inefficacité économique) ; le surdimensionnement de ses composants entraîne une baisse de l'efficacité et du rendement du système (inefficacité technique).

Pour faire face à ces inefficacités et au déficit de flexibilité d'un système d'électrolyse (temps de réponse, plage de fonctionnement), notamment lié à des contraintes de sûreté, différentes solutions, dont certaines ont été évoquées et évaluées au sein du paragraphe 3.3. Certaines d'entre elles passent par l'intégration de stockages tampons (électrique ou hydrogène), par le dimensionnement des composants auxiliaires, par le choix de composants ayant un rendement maximal sur une large plage de fonctionnement, par un morcellement des équipements afin de conférer au système plus de modularité, etc.

Si l'amélioration de l'efficacité et de la flexibilité du système est avérée pour certaines de ces solutions, elles peuvent représenter un surcoût d'investissement qu'il est nécessaire de quantifier. Cela représente donc un choix entre CAPEX et OPEX du système. L'arbitrage ne peut se faire qu'à travers une analyse technico-économique permettant d'en déduire des critères de profitabilité des différentes solutions en fonction de cas d'applications retenus. L'enjeu ici est de déterminer si la recherche de flexibilité et d'efficacité sur une large plage de fonctionnement d'un système d'électrolyse a réellement un sens tant d'un point de vue technique, qu'économique.

En effet, le bien-fondé de la réalisation d'un système technologique ou d'un projet ne repose pas uniquement sur des indicateurs techniques de performances. La notion de rentabilité économique, à travers la valorisation de la production ou des services rendus par le système en question est fondamentale dans la décision d'investissement. Les indicateurs de performances techniques doivent donc servir à la réalisation d'analyses technico-économiques permettant de réaliser les arbitrages qui s'imposent en fonction des cas d'étude retenus. Ces analyses technico-économiques constituent, en outre, une opportunité d'évaluer la compétitivité d'un système d'électrolyse face à d'autres technologies pour un même service rendu.

3.4.2.2 Intérêt du modèle pour la mise en œuvre d'analyse technico-économiques

Le modèle développé au cours de ces travaux de thèse et son utilisation en simulation présente ainsi un intérêt particulier pour la mise en œuvre d'analyses technico-économiques. Il permet en effet de caractériser précisément l'efficacité du système sur de longues périodes temporelles, et d'évaluer techniquement l'ensemble des impacts de nombreuses modifications de conception, que ces dernières concernent le choix et le dimensionnement des composants ou le système de contrôle. La traduction économique de ces critères techniques (hydrogène produit, électricité consommée, etc.) permet d'envisager des analyses technico-économiques permettant d'évaluer économiquement ces modifications de conception. En particulier, le dimensionnement des différents composants du système doit permettre d'atteindre un optimum technico-économique dans le cadre de contraintes techniques bien définies.

3.4.2.3 Exploitation des résultats obtenus pour l'analyse technico-économique

Dans le but d'illustrer le type de résultats économiques pouvant être obtenus, une analyse technico-économique comparative est réalisée entre la configuration de référence et la configuration 2 (fonctionnement des stacks à plus haute température). En effet, cette dernière permet d'obtenir une meilleure efficacité du système et une quantité d'hydrogène produite plus importante. La contrepartie est le fonctionnement à plus haute température qui entraîne une dégradation plus importante et une durabilité moindre par rapport à la configuration de référence. Cette analyse technico-économique doit permettre de déterminer le coût de production de l'hydrogène pour ces deux configurations.

Puisque la centrale photovoltaïque est entièrement dédiée à la production d'hydrogène, le système considéré englobe le système d'électrolyse et la centrale photovoltaïque. L'ensemble des coûts du système sont liés à l'investissement initial, et les coûts de maintenance et de remplacement. Etant donné que l'intégralité de la production électrique n'est pas utilisée par

le système (du fait du minimum de fonctionnement de ce dernier), les kWh électriques non utilisés sont considérés comme injectés sur le réseau et valorisés en tant que tel (contrat de vente de surplus).

L'analyse est menée sur 20 ans à l'aide du logiciel Excel®. Pour chacune des années considérées, les quantités d'hydrogène et d'électricité non utilisée par le système sont supposées identiques. Leurs valeurs sont celles obtenues par la simulation, dont les résultats ont été présentés au sein de paragraphe 3.4.1.2. Les différentes hypothèses économiques considérées, accompagnées des résultats qui en découlent sont résumés au sein du Tableau 3-29

	Configuration 1	Configuration 2
Coût investissement PV (€/kWc)	2	2
Coût investissement ELY (€/kW)	2	2
Coût de remplacement (k€)	10	10
Fréquence de remplacement (an)	5	4
Prix vente électricité en surplus (€/kWh)	0.06	0.06
Taux actualisation (%)	8%	8%
Coût moyen actualisé de l'hydrogène (€/kg)	24.04	24.29

Tableau 3-29 : Hypothèses économiques et coût de l'hydrogène obtenu

Selon les hypothèses retenues, on observe que, malgré une production d'hydrogène plus importante pour la configuration 2 par rapport à la configuration de référence, le coût de production de l'hydrogène pour cette dernière est légèrement moins élevé que pour la configuration 2²⁸. Néanmoins ce coût reste très élevé par rapport aux objectifs liés à la compétitivité de l'hydrogène en tant que carburant, notamment du fait de la moindre utilisation du système d'électrolyse (équivalent fonctionnement à pleine puissance d'à peine 1300 heures sur 8760 heures que compte une année soit un facteur de charge de 15 %).

Suite à cette ouverture sur l'analyse technico-économique, différentes perspectives apparaissent. La première est de réaliser des analyses de sensibilité sur les hypothèses économiques considérées afin d'intégrer les incertitudes et leurs impacts sur le coût final de l'hydrogène. La seconde consiste en l'étude d'autres configurations particulières (par exemple une configuration avec des stacks plus petits afin de conférer au système plus de modularité, d'élargir sa gamme de fonctionnement et de diminuer l'énergie non consommée par le système). La troisième est liée à l'optimisation du dimensionnement de la source électrique par rapport au système d'électrolyse (en fonction de critères techniques tels que le besoin en hydrogène en aval du système d'électrolyse) afin d'optimiser le coût de production de l'hydrogène. Enfin, afin de caractériser plus précisément l'efficacité du système sur le long terme, il serait nécessaire d'intégrer l'impact de la durabilité et de la dégradation sur ses performances. Ces deux dernières perspectives permettent d'entrevoir des synergies possibles entre différentes approches de modélisation.

²⁸ Une autre manière de mener cette analyse technico-économiques aurait pu être de fixer un coût de l'hydrogène afin de déterminer le taux de rentabilité de l'installation.

3.4.2.4 Complémentarité des outils de modélisation-simulation

L'obtention de caractérisations plus précises en ce qui concerne l'efficacité, la durabilité et la dégradation à l'échelle de chaque composant, en particulier le stack, implique de faire appel à des échelles de modélisation plus fines que celle retenue au sein de ces travaux de thèse. Ce travail à l'échelle de chaque composant à l'aide de modèles plus fins peut permettre de fournir des cartographies des performances précises, ainsi que des lois de dégradation pour chacun des composants, à même d'être intégrées dans une modélisation à l'échelle du système.

En outre, la caractérisation de l'efficacité du système sur toute sa durée de vie nécessite la mise en œuvre de simulations très long-termes. La durée des simulations dès lors envisagées semblent incompatibles avec l'échelle de modélisation retenue au sein de ces travaux de thèse. Cela implique de faire appel à des échelles de modélisation plus « grossières », telles que celles employées par la grande majorité des modèles existants concernant les technologies d'électrolyse basse-température. A savoir une courbe de polarisation du stack permettant d'en déduire son efficacité en fonction de la nature de la sollicitation, à laquelle peut se rajouter (i) un modèle thermique afin d'intégrer l'impact de la température sur l'efficacité du stack ; (ii) la prise en compte de la consommation des auxiliaires, notamment du convertisseur du stack afin d'en déduire l'efficacité du système. Ce type de modèles est de ceux utilisés par la plateforme de simulation Odyssey (Optimization and Design of hybrid Storage Systems for renewable energy), dédiée à l'optimisation technico-économique et à la gestion énergétique des systèmes énergétiques. La plateforme Odyssey permet notamment d'optimiser (d'un point de vue technique et/ou économique) le dimensionnement des différents sous-systèmes d'une chaîne énergétique et de définir les profils de sollicitations de ces derniers. Pour plus de détails sur cette plateforme et le type de travaux qu'elle permet de réaliser, le lecteur pourra se référer aux références suivantes [24,183–186].

Afin de comparer l'intérêt de ces différentes approches et échelles de modélisation, il pourrait dès lors être intéressant, d'une part, de comparer les résultats obtenus avec le modèle développé au cours de ces travaux de thèse avec un modèle de stack adoptant une approche de modélisation plus fine. D'autre part, la plateforme Odyssey pourrait être utilisée pour en déduire le dimensionnement et la sollicitation associée d'un système d'électrolyse PEM, pour des cas d'études particuliers (services réseaux, station-service hydrogène, etc...). Cela permettrait de démontrer les complémentarités de ces différentes approches de modélisation, et les apports conférés par leur mise en synergie dans le cadre de développement de systèmes énergétiques et de leur caractérisation technico-économiques (Tableau 3-30).

	Caractérisation et conception composant	Caractérisation et conception système Echelle de modélisation retenue au sein de ces travaux de thèse	Caractérisation et conception chaîne énergétique
Objectifs de modélisation	<p>Compréhension des phénomènes, y compris mécanismes de dégradation.</p> <p>Pronostic de durée de vie</p>	<p>Etude de l'architecture du système, choix et dimensionnement des composants.</p> <p>Contrôle et stratégies de pilotage.</p> <p>Supervision, diagnostic, et synthèse d'observateurs</p>	<p>Dimensionnement du système.</p> <p>Stratégies de management de l'énergie.</p> <p>Analyses technico-économiques</p>
Informations pour l'échelle du dessus	<p>Cartographies des performances des différents composants.</p> <p>Lois de dégradation</p>	<p>Cartographies des performances à l'échelle du système</p>	/
Informations pour l'échelle du dessous	/	<p>Dimensionnement et sollicitations des différents composants</p>	<p>Dimensionnement et sollicitation du système</p>

Tableau 3-30 : Objectifs et complémentarités des différentes approches de modélisation

3.5 Conclusions, contributions et perspectives

Une méthodologie particulière, basée sur la modélisation et la simulation, a été mise en place afin de mener à bien une analyse dynamique du comportement d'un système d'électrolyse PEM. Elle est organisée en 3 parties selon les durées de simulations envisagées et les différentes informations qui peuvent être obtenues.

La première partie, basée sur des simulations court-termes, a permis d'évaluer et de quantifier les grands enjeux quant à une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM. Ces derniers sont résumés ci-dessous :

- L'impact de la dynamique thermique sur l'efficacité des stacks et du système. La température des stacks représente dès lors un compromis entre efficacité, sûreté et durabilité.
- Les temps de réponses fluidiques et électriques du système traduisant sa capacité de suivi de charge respectivement lorsqu'il est piloté en consigne de production d'hydrogène et en puissance consommée.
- Les problématiques spécifiques liées à la perméation des gaz : efficacité, durabilité, dimensionnement de l'unité de purification en fonction des contraintes liées à l'usage de l'hydrogène.
- Les problématiques spécifiques des phases d'arrêt et de démarrage et de stand-by quant à la capacité de charge du système, à son efficacité, à sa sûreté et à la nécessité d'intégrer un stockage tampon (électrique ou hydrogène) pour améliorer sa capacité de suivi de charge

La seconde partie, basée sur des simulations moyen-termes de l'ordre de la semaine, afin d'intégrer l'intermittence journalière des conditions opératoires, a permis de réaliser des analyses de sensibilité sur différents paramètres de conception et d'identifier des potentialités d'amélioration en regard des enjeux identifiés précédemment. Ces résultats ont été utilisés au sein de la troisième partie de cette analyse, basée, quant à elle, sur des simulations long-terme d'une année. Cette dernière partie permet ainsi d'évaluer et de comparer les performances de quelques conceptions de système sélectionnées en intégrant l'intermittence inter-saisonnière de la sollicitation du système et des conditions opératoires. Les résultats de ces simulations long-terme sont propres à être utilisés pour des analyses technico-économiques et la construction de business plan pour des cas particuliers.

Cette méthodologie particulière organisée en 3 parties distinctes permet ainsi d'intégrer l'impact de toutes les intermittences que peut subir un système d'électrolyse, que ce soit au niveau de la sollicitation ou des conditions opératoires, et ce à différentes échelles, en allant de la seconde jusqu'au caractère inter-saisonnier. La mise en œuvre de ces analyses a permis de mettre en évidence l'intérêt de la modélisation et de la simulation pour, d'une part, identifier les différentes problématiques liées à une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM, et d'autre part, identifier des leviers d'amélioration quant à ces problématiques et évaluer leur impacts quant aux performances, à la flexibilité et à la sûreté du système.

L'utilité et les utilisations possibles du modèle développé au cours de ces travaux de thèse ont ainsi pu être mises en évidence, tout comme ses avantages particuliers par rapport aux modèles de la littérature. En particulier, la représentation du système d'électrolyse dans sa globalité permet non seulement d'affiner la description et la compréhension de son

comportement dynamique mais également d'avoir accès à un grand nombre de paramètres de conception et d'évaluer l'ensemble des impacts liés à un changement de conception, et ce pour différentes échelles de temps.

Finalement, au travers des résultats obtenus au sein de ce chapitre, différentes perspectives apparaissent, d'une part, afin d'améliorer la conception et la compétitivité des systèmes d'électrolyse PEM et d'autre part, dans le but d'affiner le modèle afin qu'il puisse apporter des réponses plus précises quant aux différents enjeux de conception identifiés.

4. CHAPITRE 4 : ANALYSE DES CONDITIONS DE SURVEILLABILITE STRUCTURELLE DU SYSTEME D'ELECTROLYSE

Table des matières

1.1	INTRODUCTION	192
1.2	DEFINITION ET INTERET DE L'ANALYSE STRUCTURELLE	192
1.3	ANALYSE DES CONDITIONS DE SURVEILLABILITE D'UN SYSTEME D'ELECTROLYSE PEM.....	194
1.3.1	<i>Supervision d'un système industriel</i>	194
1.3.2	<i>Intérêt pour le système d'électrolyse</i>	195
1.3.3	<i>Les Relations de Redondances Analytiques</i>	196
1.3.4	<i>Algorithme de génération des RRA à partir d'un modèle Bond Graph.....</i>	197
1.3.5	<i>Etape de décision des conditions de surveillabilité</i>	201
1.3.6	<i>Informatisation et placement de capteurs supplémentaires</i>	202
1.3.7	<i>Implémentation numérique.....</i>	206
1.3.8	<i>Analyse des conditions de surveillabilité du système d'électrolyse PEM complet 207</i>	
1.4	CONCLUSIONS, CONTRIBUTIONS ET PERSPECTIVES.....	210

4.1 Introduction

Ce chapitre d'ouverture traitant de l'intérêt des Bond Graph pour le contrôle et la supervision des systèmes, appliqués spécifiquement au système d'électrolyse est organisé comme suit. La première partie consiste à définir et préciser l'intérêt de l'analyse structurelle de systèmes complexes, et en quoi le BG est adapté pour mener à bien ce genre d'analyses. Dans une seconde partie, l'analyse des conditions de surveillabilité d'un système d'électrolyse PEM est développée. Enfin, un résumé des contributions et des perspectives ouvertes par la réalisation de ces travaux spécifiques constitue la troisième partie de ce chapitre.

4.2 Définition et intérêt de l'analyse structurelle

Les systèmes réels sont en général décrits par de multiples variables. Ces variables sont parfois couplées entre elles à travers des équations très complexes. D'autre part, ces équations intègrent des paramètres dont les valeurs numériques ne sont pas toujours accessibles ou connues. L'analyse structurelle permet de décrire le système en termes d'existence ou non de liens entre les variables et les équations ainsi que leurs degrés de couplage, sans avoir besoin des valeurs numériques, ni de la description exacte des équations. En effet, n'importe quel système peut être représenté par un graphe $G(S, A)$ qui est une abstraction du modèle du système. S représente l'ensemble des nœuds des graphes qui en général est l'ensemble des équations, et A l'ensemble des arcs montrant l'influence mutuelle des variables et des équations.

La représentation structurelle d'un modèle complexe peut se faire de plusieurs manières. Les digraphes permettent de montrer les liens existant entre les entrées, les variables d'état et les mesures du système. Cela implique que le modèle décrivant le système soit écrit sous forme d'équations d'état linéaires, ce qui n'est pas toujours possible. Le graphe biparti est une représentation d'un modèle complexe comme deux partitions, d'une part l'ensemble des équations, et d'autre part l'ensemble des variables. Ces représentations graphiques peuvent être traduites sous la forme d'une matrice d'incidence. Une matrice d'incidence $G(C, Z)$ est une matrice booléenne montrant l'existence ou non de liens entre l'ensemble des variables Z du système et l'ensemble des équations C décrivant le système. Soit $C = \{c_1, \dots, c_n\}$ l'ensemble des contraintes du système (les équations le décrivant) et $Z = \{z_1, \dots, z_n\}$ l'ensemble des variables. La matrice M d'incidence booléenne a pour ligne l'ensemble des contraintes C et en colonnes les variables Z . Les éléments de la matrice m_{ij} sont définis comme suit :

$$m_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si la variable } z_j \in \text{à la contrainte } c_i \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

La représentation énergétique macroscopique (REM) [6], quant à elle, très proche du Bond Graph, permet de représenter par analogie les phénomènes de stockage, dissipation et transformation de l'énergie. C'est un langage graphique qui utilise uniquement les causalités intégrales et se montre ainsi très adapté pour le contrôle à travers l'inversion de modèle (obtention de la structure de commande maximale). En revanche, la REM ne fait pas de différences entre accumulation d'énergie potentielle (élément C) et Cinétique (élément I) (comme c'est par exemple le cas en Bond Graph). Par ailleurs, l'utilisation des causalités intégrales uniquement implique que la REM ne peut être utilisée pour le diagnostic.

Finalement, en plus de sa puissance certaine pour la modélisation des systèmes multiphysiques complexes, l'outil bond graph, grâce à ses propriétés structurales et causales, permet également de déterminer des propriétés structurales de commandabilité, observabilité et surveillabilité.

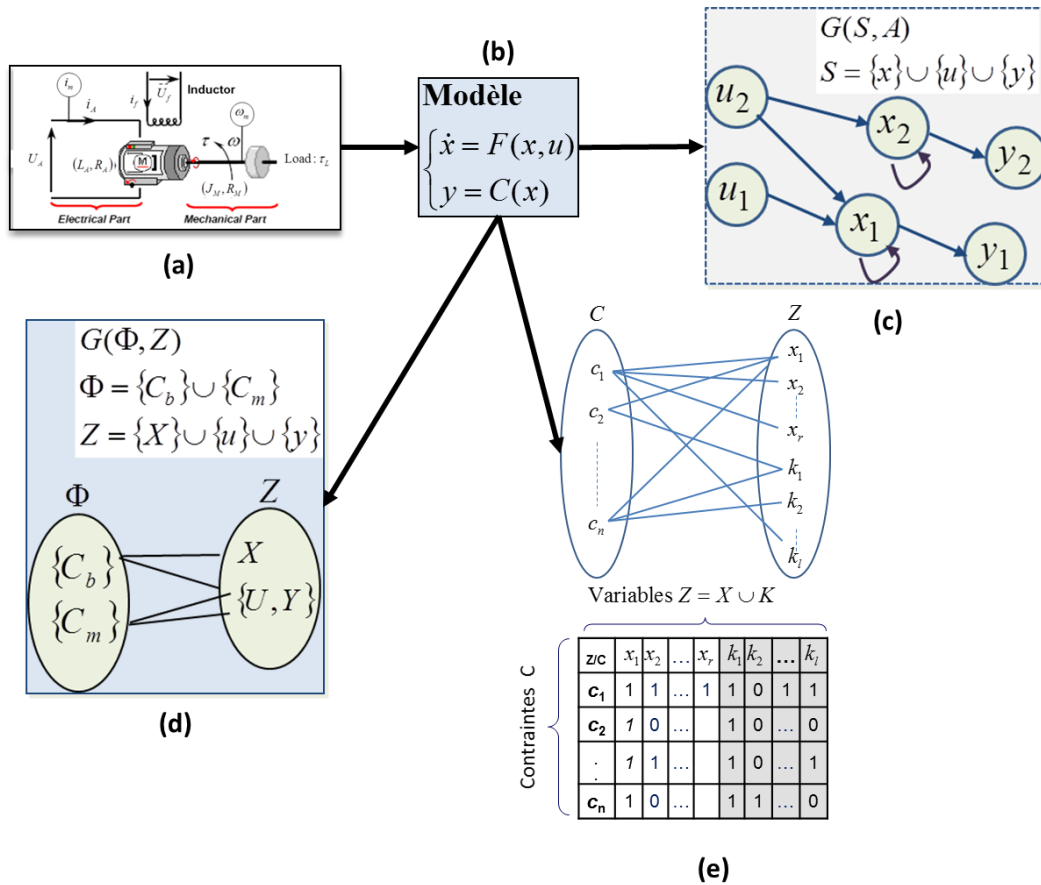


Figure 4-1 : Système à représenter (a), modèle associé (b) et différentes représentations structurales : (c) digraphes, (d) graphe biparti et (e) graphe biparti associé à une matrice d'incidence

Comme noté, la structure du système est définie uniquement par l'existence ou non des interactions entre les variables qui le caractérisent. L'intérêt industriel réside alors dans la possibilité de mener l'analyse des systèmes dès leur phase de conception sans avoir besoin de valeurs numériques. Évidemment, cette analyse n'autorise pas l'étude des propriétés importantes telles que la stabilité qui est très liée justement à la valeur des paramètres. D'un point de vue industriel, il est important de proposer des architectures d'instrumentation pouvant satisfaire un certain nombre de spécifications en termes de commande et de surveillance avant la réalisation effective d'un processus industriel. Trois propriétés importantes sont discutées dans ce document : l'observabilité, la commandabilité et la surveillabilité.

Un système est dit observable si la connaissance de l'évolution des sorties et des entrées permet de reconstruire l'état du système $x(t)$ à tout instant. Un système est dit commandable s'il existe un ensemble de commandes permettant d'amener le système d'un état $x(t_0)$ à un état final $x(t_f)$. La surveillabilité d'un système est son aptitude à détecter (générer une alarme) et localiser (retrouver l'origine de l'alarme) un défaut. La caractérisation de ces différentes

propriétés possède un intérêt particulier pour la supervision, la commande, la synthèse d'observateurs, le placement des capteurs et des actionneurs et l'analyse des conditions de surveillabilité du système.

Dans ce chapitre, on développe uniquement les propriétés de surveillabilité structurelle. L'analyse des propriétés de contrôle en termes de commandabilité et observabilité peuvent être consultés dans [163,167]. Un exemple sur une partie du système d'électrolyse PEM étudié est donné en annexe de ce chapitre.

4.3 Analyse des conditions de surveillabilité d'un système d'électrolyse PEM

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous allons montrer comment les propriétés structurelles et causales du Bond Graph sont utilisées pour déterminer les conditions de surveillabilité, c'est-à-dire l'aptitude d'un système à détecter et localiser un défaut. La condition d'observabilité est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la surveillabilité d'un système [145].

4.3.1 Supervision d'un système industriel

La supervision d'un système peut se définir comme l'ensemble des outils et méthodes permettant de conduire en ligne les installations industrielles tant en fonctionnement normal qu'en présence de défaillances. Les principales activités concernées par la supervision d'un système continu sont la détection et localisation de défauts et la commande tolérante aux fautes. Dans le cadre de ces travaux de thèse, on se concentre plus précisément sur les étapes de détection et de localisation de fautes.

La détection consiste en l'identification en ligne des changements de comportement d'une variable détectée par comparaison à des valeurs de références (fonctionnement normal), ce qui se traduit par la génération d'une ou d'un ensemble d'alarmes brutes. La localisation consiste à déterminer en ligne l'origine qui a pu engendrer le symptôme détecté parmi l'ensemble des alarmes générées. La surveillance sera définie comme l'opération qui traite les informations disponible en ligne, afin d'obtenir son état de fonctionnement et permettant de détecter un défaut et de localiser son origine. La surveillabilité est l'aptitude du système à détecter et localiser un défaut.

Deux grandes catégories de méthodes existent pour la surveillance en ligne d'un système. D'une part, les méthodes basées sur des modèles analytiques construits à partir des lois physiques des processus, et d'autre part des méthodes sans modèle basées sur les données historiques. Ces dernières ne nécessitent pas de modèles analytiques. Elles font alors appel à des procédures d'apprentissage et de reconnaissance de formes ou à l'intelligence artificielle mais doivent connaître a priori tous les états de fonctionnement (normal et défaillant), ce qui est souvent irréalisable dans les systèmes réels.

Les méthodes basées sur des modèles présentent l'avantage de ne pas nécessiter ni de données expérimentales, notamment pour les signatures de fautes, ni des modèles en mode défaillant. En revanche, ces méthodes présentent l'inconvénient de nécessiter un modèle précis pour l'implémentation en ligne. Selon la méthode, deux types de modèles peuvent être

utilisés : les modèles qualitatifs, déduits d'une abstraction graphique (bond graph, graphes causaux ou bipartis) ou d'une base de connaissance du système physique, et les modèles quantitatifs (sous forme analytique). Une fois le modèle généré, les indicateurs de défaillances peuvent être déduits à partir du modèle mathématique en mode défaillant et normal sans aucun apprentissage.

Tous les systèmes de surveillance sont basés sur la comparaison entre le fonctionnement réel fourni par des capteurs et le comportement nominal théorique fourni par un modèle et sont réalisés en trois étapes. La Figure 4-2 présente le principe de fonctionnement et les étapes de détection et localisation de défauts en ligne. Pour plus de détails sur la surveillance des systèmes industriels, le lecteur pourra se référer aux références suivantes [187,188].

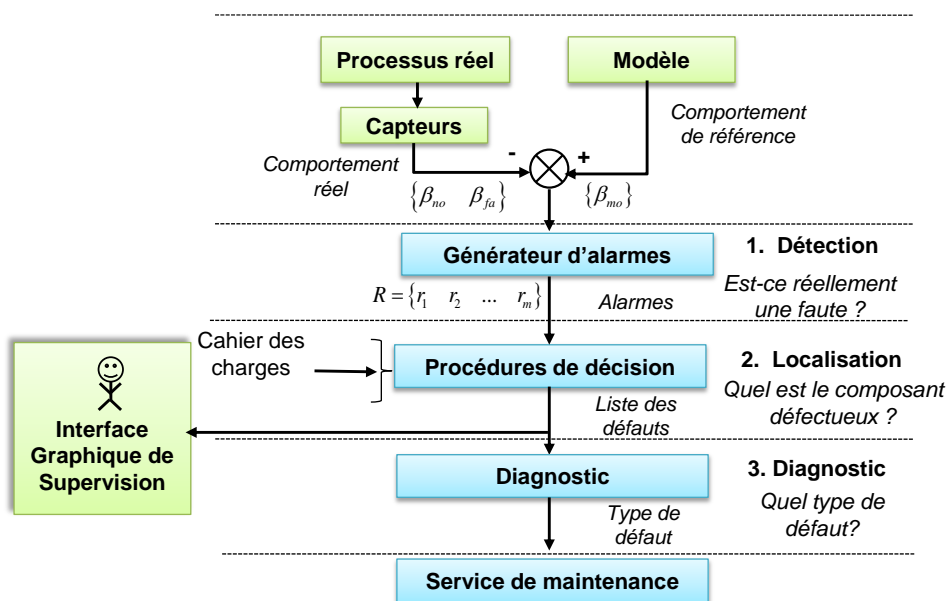


Figure 4-2 : Etapes d'un système de surveillance à base de modèle [187]

4.3.2 Intérêt pour le système d'électrolyse

Ce type de travaux sont à présents relativement nombreux en ce qui concerne la technologie pile à combustible [189]. En revanche, en ce qui concerne la technologie d'électrolyse PEM, une seule publication traitant du diagnostic a pu être recensée [92]. Or, comme tout système industriel, un système d'électrolyse peut être sujet à des défaillances ou des pannes. Etant donné la nature sensible de l'installation du fait de la production simultanée d'hydrogène et d'oxygène et les risques de sûreté qui en découlent aussi bien pour les opérateurs que pour l'installation en elle-même (atmosphère explosive, dégradation irrémédiable de l'installation), il est nécessaire que le système de supervision soit en capacité de répondre à un strict cahier des charges de détection et d'isolation de fautes.

Dans le cadre de ces travaux de thèse un modèle analytique d'un système d'électrolyse PEM a été développé sous le formalisme Bond Graph. Par conséquent, la méthode retenue est basée sur ce modèle et l'exploitation de ce dernier pour la génération de Relations de Redondances Analytiques (RRAs). Comme évoqué précédemment, l'inconvénient des méthodes à base de modèle est la nécessité d'avoir un modèle précis pour l'implémentation en ligne. Dans le cas présent, il est question avant tout, d'utiliser les propriétés structurelles et

causales du Bond Graph pour déterminer les conditions de surveillabilité d'un système d'électrolyse PEM. En ce sens, il n'est pas nécessaire de connaître avec précision les valeurs des paramètres du modèle. Pour l'implémentation en ligne, afin d'obtenir des algorithmes de diagnostic robustes, il est possible de faire appel à des modèles dits incertains (en opposition aux modèles déterministes) intégrant les incertitudes paramétriques. Pour cela, il est possible de faire appel au Linear Fractional Transformations Bond Graph (BG-LFT) pour l'étape de modélisation [162]. Ce point particulier ne sera pas abordé au sein de ce chapitre.

Les travaux existants sur le diagnostic pour la technologie d'électrolyse reposent sur un modèle de stack uniquement intégrant avec une courbe de polarisation et un modèle thermique dynamique. L'intérêt d'exploiter le modèle Bond Graph développé au sein de ces travaux de thèse est de porter une approche de diagnostic pour l'ensemble du système d'électrolyse PEM.

4.3.3 Les Relations de Redondances Analytiques

La technique de redondance analytique permet une exploitation optimale de toutes les informations acquises dans le cadre d'une configuration d'instrumentation donnée. Elle vient en complément de la redondance matérielle et peut permettre d'en réduire le degré de redondance. La redondance analytique consiste à utiliser des informations supplémentaires issues de modèles générant des grandeurs homogènes à celles provenant de capteurs. L'utilisation des techniques de redondance analytique repose sur la disponibilité d'un modèle de connaissance ou de représentation, elle augmente fortement l'ordre de la redondance et a pour conséquences d'augmenter la fiabilité et la sûreté d'un système de détection, de remplacer un capteur matériel par un "capteur mathématique" ou "capteur informationnel".

Les relations de redondances analytiques sont des relations au sein desquelles toutes les variables sont connues. Elles représentent des indicateurs de fautes dont l'évaluation numérique donne un résidu qui peut être implémenté en temps réel. D'un point de vue théorique, la génération de RRA revient à éliminer les variables inconnues dans un système complexe. Pour cela on distingue trois types de sous-systèmes. Les sous-systèmes surdéterminés, c'est-à-dire le nombre d'équations est supérieure au nombre d'inconnues. Dans ce cas nous avons une redondance d'équations, qui sont utiles pour les redondances analytiques et pour l'obtention d'indicateurs de fautes. Les sous-systèmes juste déterminés, pour lesquels il y a autant d'équations que d'inconnues. Ces derniers ne sont pas surveillables car il n'y a pas de redondance analytique mais peuvent être observables. Les sous-systèmes sous-déterminés, ou il y a moins d'équations que d'inconnues et pour lesquels il n'y a pas de solution. Ces derniers sont donc non observables, non surveillables.

Dans une représentation en Bond Graph, les RRAs sont les relations de contraintes dérivées du système sur-contraint et sont exprimées en termes de variables mesurées connues et des paramètres du système tel que :

$$RRA: f(SSe, SSf, Se, Sf, MSe, MSf, \theta) \quad (180)$$

Avec SSe , SSf , Se , Sf , MSe , MSf et θ représentant respectivement les sources de signal des détecteurs d'effort et de flux, les sources d'effort et de flux, les sources contrôlées d'effort et de flux et enfin l'ensemble des paramètres. L'évaluation numérique d'une RRA donne un

résidu dont la valeur numérique en l'absence de défaillances est proche de zéro mais jamais nulle en raison de la présence des incertitudes de mesure et de l'incertitude paramétrique du modèle.

4.3.4 Algorithme de génération des RRA à partir d'un modèle Bond Graph

Les Bond Graph permettent d'obtenir les expressions formelles de ces relations de redondances analytiques déterministes selon un algorithme bien spécifique [164]. L'algorithme de génération des RRAs à partir du modèle BG sur un système industriel est réalisé selon les étapes suivantes.

L'état de couplage du modèle Bond Graph déterministe est vérifié de préférence en le mettant en causalité dérivée. En effet, la causalité intégrale implique de connaître les conditions initiales et ces dernières ne sont pas nécessairement connues sur un système réel. Or les relations de redondances analytiques sont des relations au sein desquelles toutes les variables sont connues. Si le système est surdéterminé, le modèle bond graph est mis en causalité dérivée en inversant les causalités des capteurs qui deviennent des sources de signal (SS). Si un conflit de causalité apparaît (impossibilité de mettre l'élément dynamique en causalité dérivée), le système n'est pas redondant (plus de variables inconnues que d'équations). Dans ce cas, il faut, soit ajouter un capteur soit connaître les conditions initiales de l'élément bond graph concerné.

Ensuite, il est nécessaire d'écrire les équations de jonction de structure « 0 » et « 1 » contenant au moins un détecteur. Ces équations permettent d'en déduire les RRAs candidates. Les variables inconnues, effort (e) et flux (f) sont alors éliminées par un parcours de chemin causal de la variable connue ($SSf : f_m$ et $SSe : e_m$) vers l'inconnue. La RRA issue de la jonction « 0 » aura comme unité celle du flux et celle issue de la jonction « 1 » l'effort. Chacune des RRA sera sensible aux fautes pouvant affecter le composant parcouru par le chemin causal pour l'élimination des variables inconnues.

Afin d'illustrer l'algorithme de génération des RRA à partir d'un modèle Bond Graph le sous-système sélectionné est le circuit de recirculation anodique associé au circuit de refroidissement du système d'électrolyse PEM (Figure 4-3). Les modèles Bond Graph en causalité intégrale et dérivée de ce sous-système particulier sont représentés au sein de la Figure 4-4.

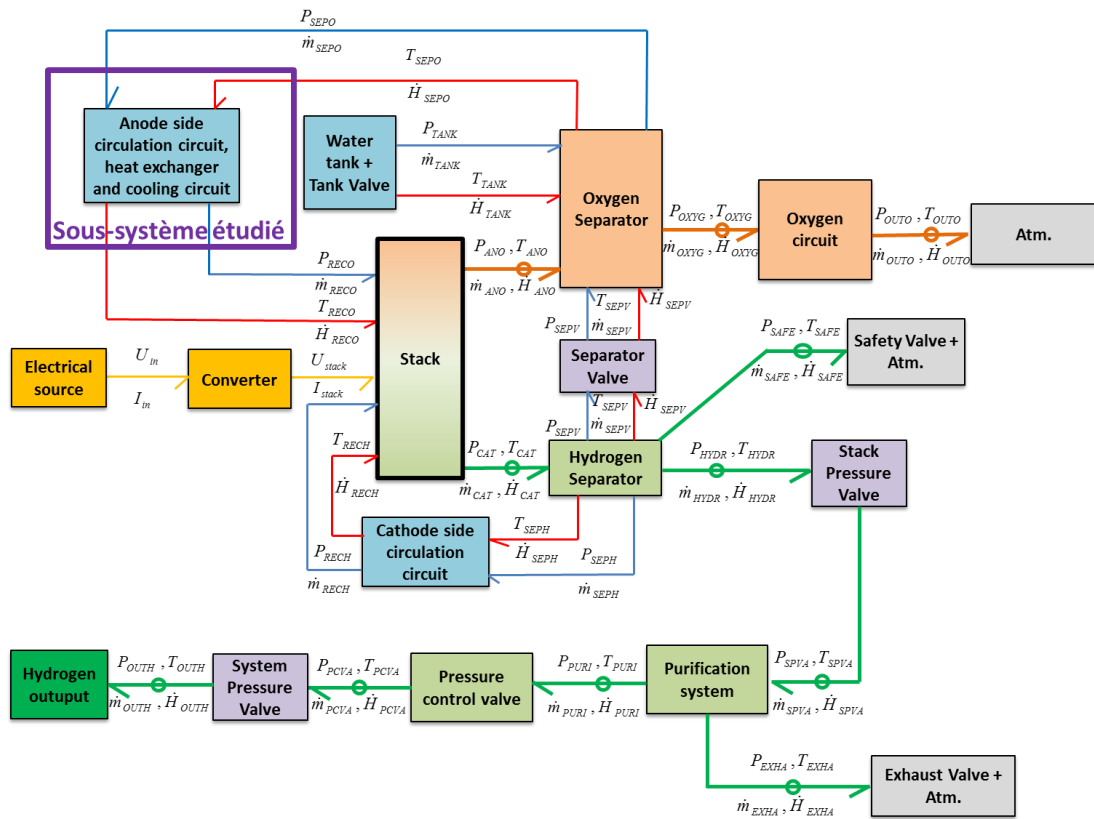


Figure 4-3 : Rappel du Word Bond Graph du système d'électrolyse PEM et sélection du sous-système étudié

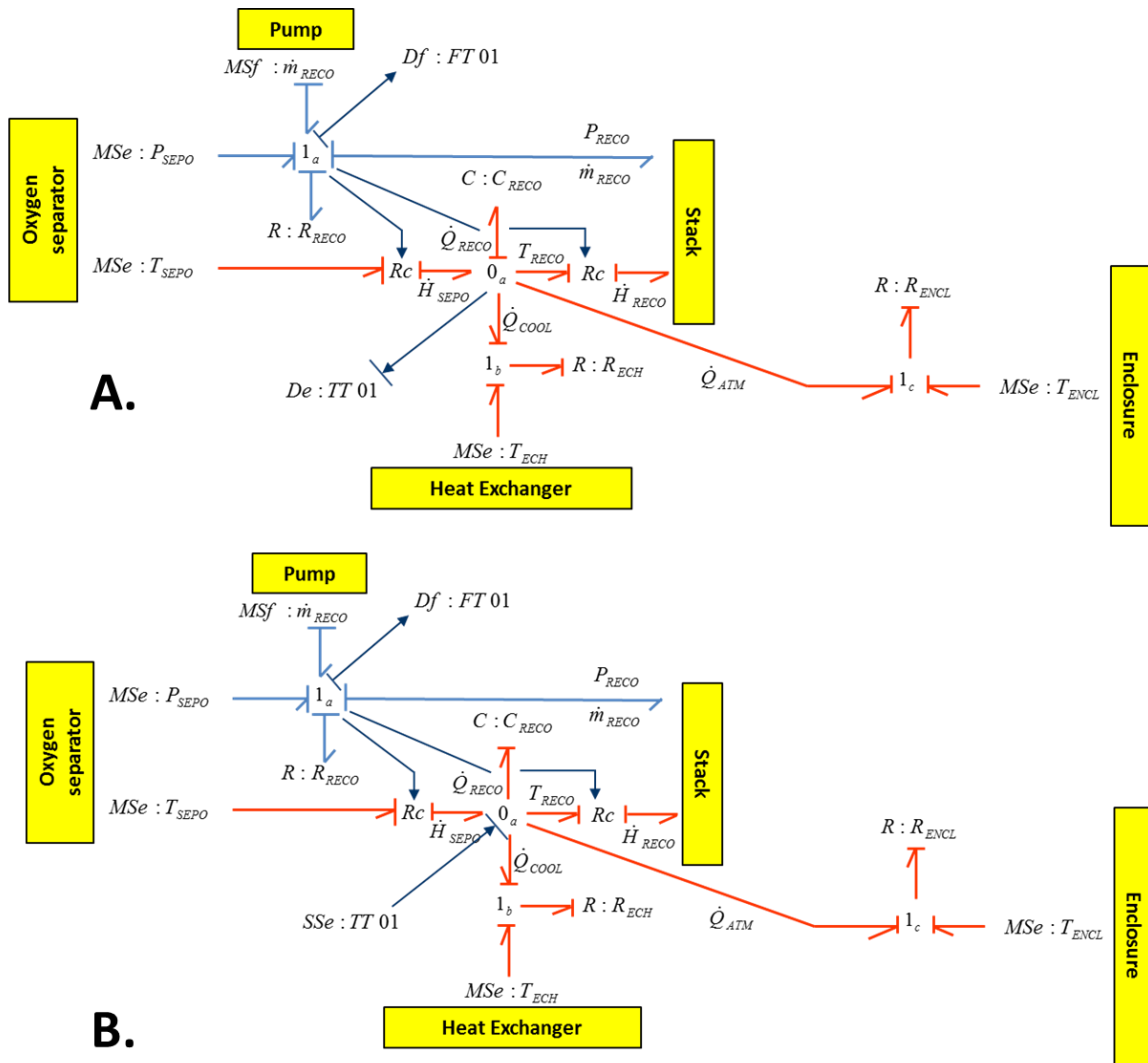


Figure 4-4 : Modèles Bond Graph du sous-système étudié, A. en causalité intégrale, B. en causalité dérivée

Si le modèle Bond Graph ne peut pas être mis en causalité dérivée, cela veut dire que l'on ne peut pas éliminer au moins une variable inconnue et que le système n'est pas surveillable. Sur le sous-système particulier exposé au sein de la Figure 4-4, le capteur FT01 ne peut être dualisé, car il ne peut y avoir deux sources de flux différentes sur la jonction « 1a ». Ainsi, la première RRA de ce sous-système est une RRA matérielle puisque le capteur ne peut être dualisé.

$$RRA1 = \dot{m}_{RECO} - FT01 \quad (181)$$

Ensuite, les RRA candidates sont déduites des relations issues des jonctions (jonction « 1 » ou jonction « 0 ») associées à un capteur. Pour cela, on écrit l'équation constitutive de ces jonctions (conservation de l'énergie et équivalence des flux ou des efforts selon la jonction considérée²⁹). La RRA candidate issue de la jonction « 0a » est donc exprimée au sein de l'équation (182).

²⁹ Pour rappel, la somme des efforts est égale à 0 pour une jonction « 1 » et la somme des flux est égale à 0 pour les jonctions « 0 »).

$$RRA2 = \dot{H}_{SEPO} - \dot{H}_{RECO} - \dot{Q}_{ATM} - \dot{Q}_{ECH} - \dot{Q}_{RECO} \quad (182)$$

L'expression obtenue intègre des variables d'effort et de flux inconnues. L'algorithme de génération des RRA consiste alors à parcourir les chemins causaux du modèle Bond Graph afin d'éliminer ces variables inconnues et d'obtenir leurs expressions en fonction des différentes sources ou capteurs du système. Pour la variable \dot{H}_{SEPO} , le parcours du chemin causal est exprimé à travers le graphe orienté exposé au sein de la Figure 4-5.

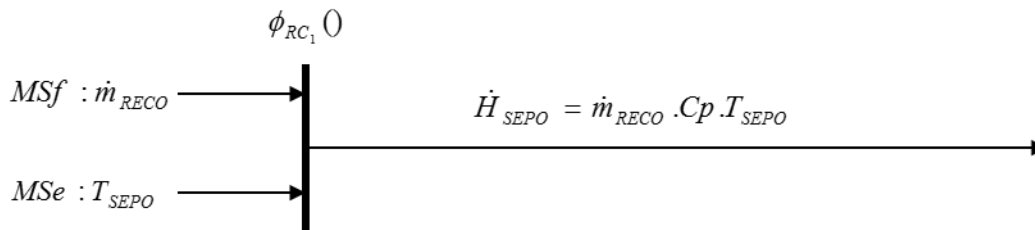


Figure 4-5 : Graphe orienté de la variable \dot{H}_{SEPO}

La nouvelle expression de la RRA 2 est alors exposée au sein de l'équation (183).

$$RRA2 = \dot{m}_{RECO} . Cp . T_{SEPO} - \dot{H}_{RECO} - \dot{Q}_{ATM} - \dot{Q}_{ECH} - \dot{Q}_{RECO} \quad (183)$$

De la même manière, pour les variables \dot{H}_{RECO} , \dot{Q}_{ATM} , \dot{Q}_{ECH} et \dot{Q}_{RECO} , on obtient les graphes orientés représentés au sein de la Figure 4-6.

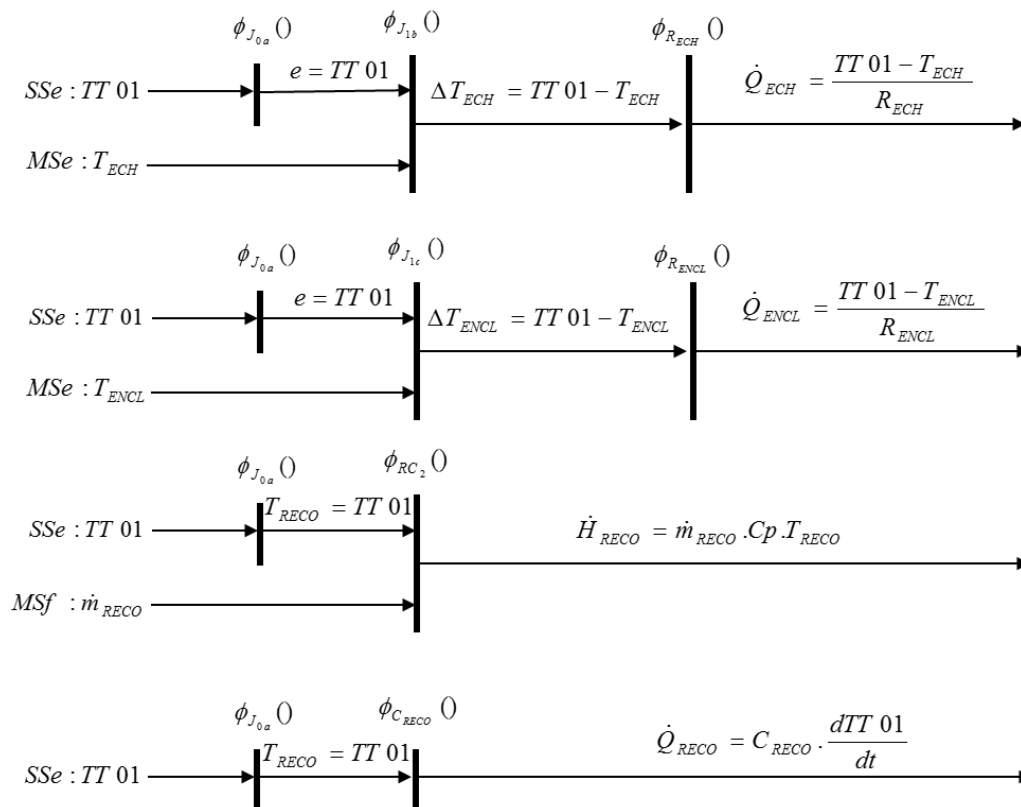


Figure 4-6 : Graphes orientés pour le reste des variables inconnues

Finalement, le graphe orienté global est exposé au sein de la Figure 4-7. Il permet ainsi d'obtenir l'expression réduite de la RRA candidate, exposée au sein de l'équation (184).

$$RRA2 = \dot{m}_{RECO} \cdot Cp \cdot (T_{SEPO} - TT01) - \frac{TT01 - T_{ECH}}{R_{ECH}} - \frac{TT01 - T_{ENCL}}{R_{ENCL}} - C_{RECO} \cdot \frac{dTT01}{dt} \quad (184)$$

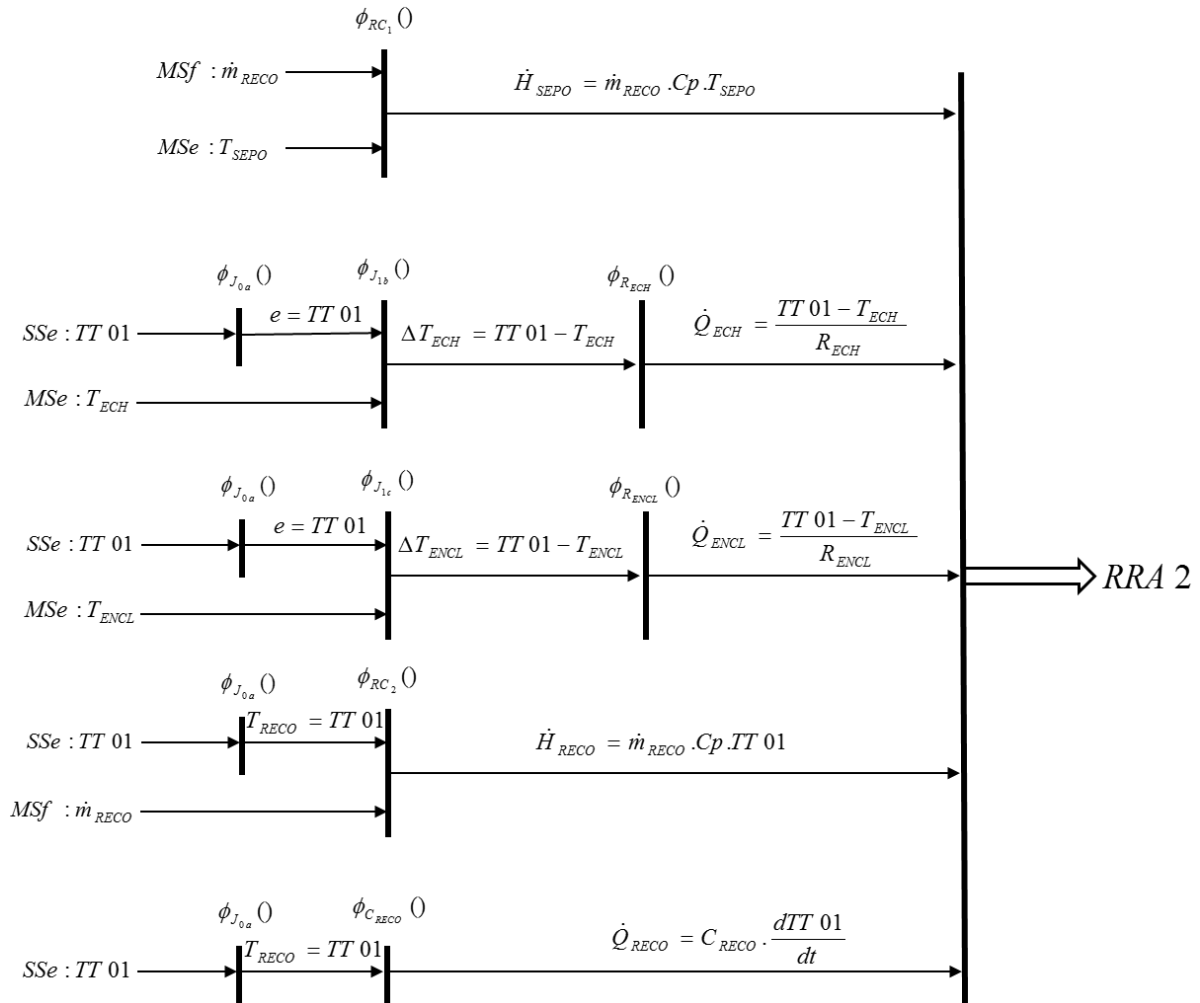


Figure 4-7 : Graphes orientés de l'ensemble des variables inconnues

4.3.5 Etape de décision des conditions de surveillabilité

La surveillabilité d'un système, tel qu'évoquée précédemment est l'aptitude à détecter et localiser les fautes pouvant avoir lieu sur le système (sur un composant, sur un capteur, etc.). Ces propriétés sont données par la matrice de surveillabilité aussi appelée matrice de signature de fautes. C'est la structure des résidus qui forment cette matrice booléenne. Elle est constituée en ligne par les résidus R_i et en colonne par les fautes F_j définies au sein du cahier des charges. Les éléments booléens S_{ij} de cette matrice nous renseignent sur la sensibilité des résidus aux défaillances. L'élément S_{ij} est égal à 1 si le $i^{\text{ème}}$ résidu R_i est sensible au $j^{\text{ème}}$ défaut F_j . Sinon il est égal à 0. Chaque faute est caractérisée par un vecteur de signature de panne booléen.

Deux indicateurs sont alors utilisés, la détectabilité M_b et l'isolabilité I_b . Une faute est détectable ($M_{bi}=1$) si et seulement si le vecteur de signature de panne est non nul. Une faute est isolable ($I_{bi}=1$) si et seulement si le vecteur de signature de panne est unique. En ce qui concerne le sous-système servant d'illustration à la démarche appliquée à un système d'électrolyse PEM, le cahier des charges fixé consiste à superviser les défauts suivants : défaut sur la pompe et sur le débit d'eau qu'elle délivre, défaut sur le capteur de débit FT01, défaut sur le circuit de recirculation indiquant une modification de son comportement thermique, défaut sur le capteur de température TT01, défaut enfin sur l'échangeur et son coefficient de transfert de chaleur pouvant se matérialiser dans la réalité par la formation de dépôts au niveau des surfaces d'échange. La matrice de surveillabilité qui découle de ce cahier des charges et des expressions des RRA obtenues au sein de la section précédente est exposée au sein du Tableau 4-1

Fautes à surveiller	M_b	I_b	RRA1	RRA2
Pompe	1	1	1	1
Capteur Débit FT01	1	1	1	0
Circuit recirculation	1	0	0	1
Capteur Température TT01	1	0	0	1
Echangeur de chaleur	1	0	0	1

Tableau 4-1 : Matrice de surveillabilité du sous-système circuit de recirculation anodique

Tous les défauts définis au sein du cahier des charges sont détectables, en revanche, seulement les défauts affectant la pompe et le capteur de débit sont isolables. L'amélioration de la surveillabilité de ce sous-système peut passer par l'ajout de capteurs permettant de générer des RRA supplémentaires. C'est en partie l'objet du paragraphe suivant.

4.3.6 Informatisation et placement de capteurs supplémentaires

Cette démarche de génération des relations de redondances analytiques et d'obtention de la matrice de surveillabilité peut être informatisée dans une boîte à outil FDIpad [168]. En effet, des logiciels dédiés, tels que Symbols Shakti© [190], existent et permettent d'exploiter les propriétés structurelles et causales du Bond Graph pour obtenir les conditions de surveillabilité de n'importe quel système ou sous-système. Pour cela, il est nécessaire de construire les modèles Bond Graph de chacun des sous-systèmes composant le système à étudier sous forme de capsules. Ces capsules permettent de constituer des bibliothèques de modèles réutilisables afin de pouvoir définir et représenter tous types de systèmes. Dans le cadre de l'électrolyse PEM, ce processus d'informatisation de la démarche d'analyse des conditions de surveillabilité permet d'obtenir un outil générique d'analyse structurelle de systèmes d'électrolyse PEM. Ce processus d'informatisation est résumé au sein de la Figure 4-8 et Figure 4-9.

SYMBOLS FDIpad - Recirculation Circuit Diagnosis.cap

File Edit View Options Process Window Help

International

Tools

Recirculation Circuit Diagnosis.cap

Drawing tools

- Junctions & elements
 - Flow equalising junction
 - Effort equalising junction
 - Inertial element
 - Compliant element
 - Resistive element
 - Source of effort
 - Source of flow
 - Transformer
 - Gyator
- Connections
 - Line
 - Bezier
 - Connector / Detector
- Utilities
- Externals
 - Effort input
 - Flow input
 - Effort output
 - Flow output
- Annotations

Expression/Equation View

```

_e9=1/_C9*_Q9
_f7=_e7*_f20
_f8=_e7*_f20
_f10=1/_C9*_Q9*_f21
_f15=1/_C9*_Q9*_f21
_f18=1/_R18*_e18
_f20=_Cp*_f2
_f21=_Cp*_f2
_e25=_R25*_f2
_e2=-_e24+_e25+_e27+_e28
_f9=_f8-_f10-_f11-_f12-_f18
_e7=_e26
_e15=_e17
_e18=1/_C9*_Q9+_e19

```

Equations Expressions Structural FDI Compile

For Help, press F1

Figure 4-8 : Création de capsule-modèle sur le logiciel Symbols Shakti©

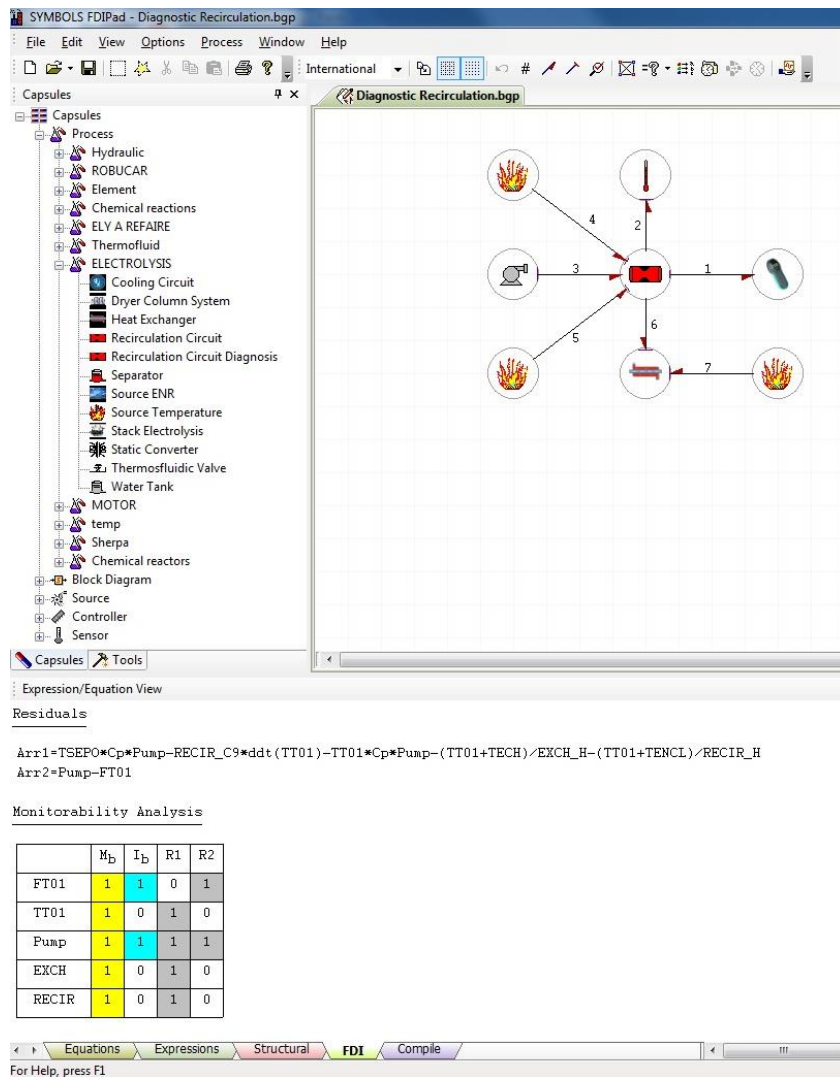


Figure 4-9 : Construction du sous-système à partir de capsules-modèles, obtention des expressions des RRA et de la matrice de surveillabilité sur Symbols Shakti©

Il est dès lors possible d'utiliser cette démarche d'informatisation afin d'étudier à la volée différentes architectures d'instrumentation sur un sous-système particulier afin d'en améliorer sa surveillabilité. Sur le sous-système étudié, l'ajout d'un capteur de température redondant permet de rendre isolable les fautes liées aux deux capteurs de température. Afin de rendre l'ensemble des fautes isolables, il serait nécessaire d'intégrer un capteur de flux de chaleur au niveau de l'échangeur de chaleur. Ces différentes configurations, les RRA et les matrices de surveillabilité associées sont respectivement exposées au sein de la Figure 4-10 et Figure 4-11.

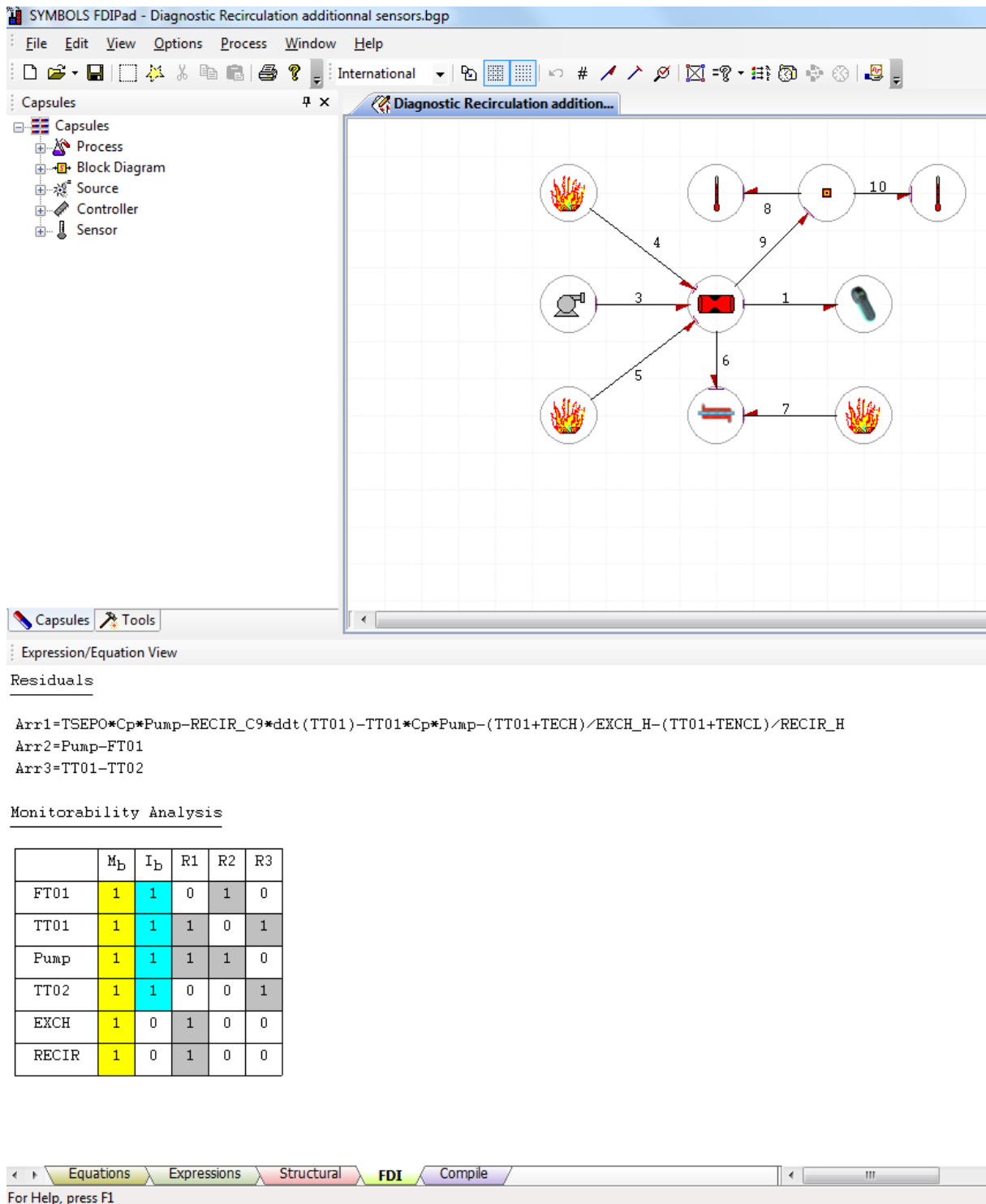


Figure 4-10 : Surveillabilité du sous-système étudié suite à l'ajout d'un capteur redondant de température

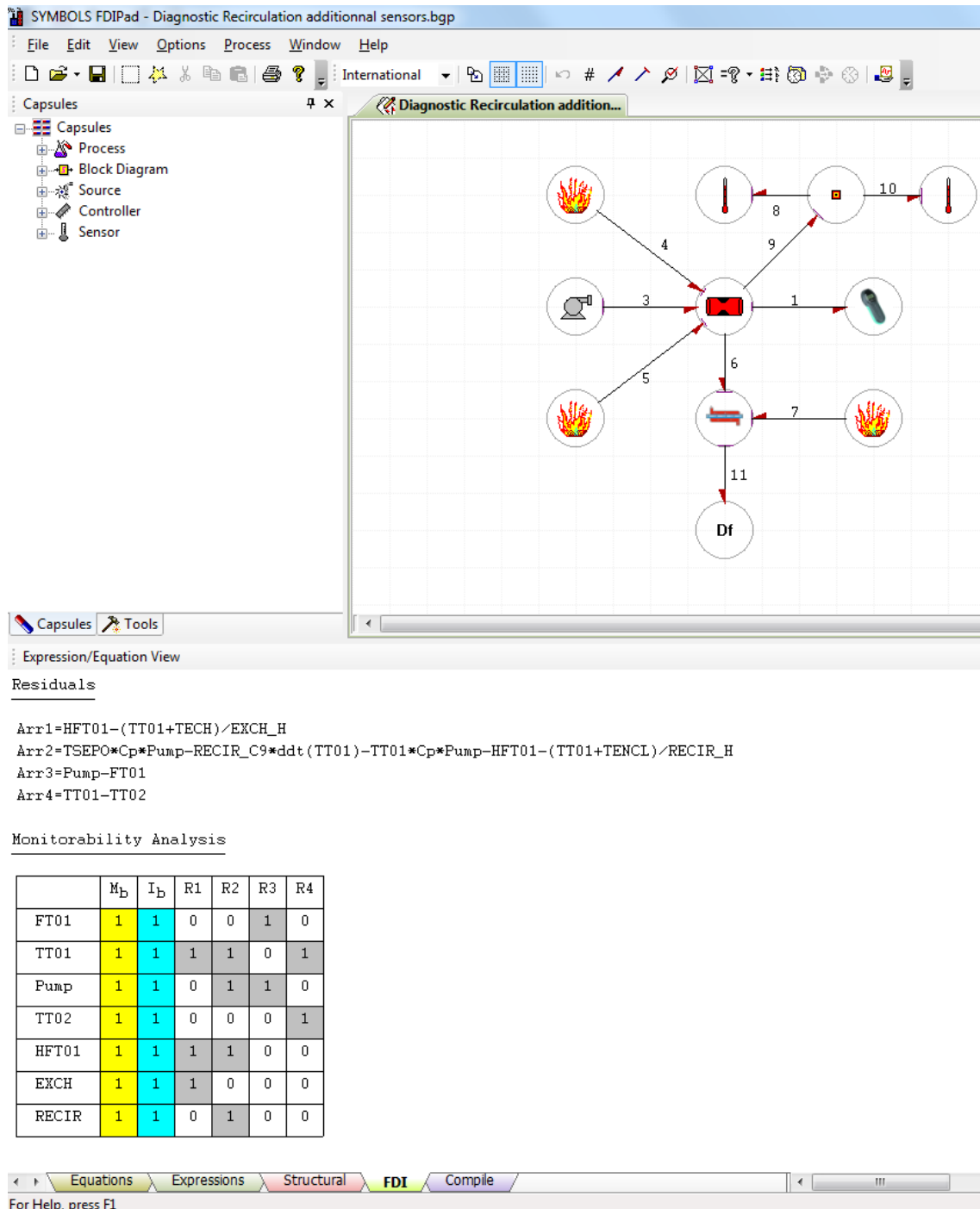


Figure 4-11 : Surveillabilité du sous-système étudié suite à l'ajout d'un capteur redondant de température et d'un capteur de flux de chaleur au niveau de l'échangeur

4.3.7 Implémentation numérique

Cette analyse structurale des conditions de surveillabilité d'un système ne nécessite pas de connaître la forme exacte des équations décrivant le système en question ni la valeur de ses paramètres. La validation numérique des résultats obtenus implique ainsi de simuler les différentes fautes définies au sein du cahier des charges. Pour cela, le modèle Bond graph est directement transcrit en schéma-blocs implémenté sur Simulink® (cf. Annexe du chapitre 2).

Ensuite, les différents défauts à simuler et les RRA sont implémentés dans Simulink® afin d'obtenir une interface de simulation intelligible et facilement utilisable. Toutes les fautes sont ainsi simulées telles que : (i) de 50 à 100 secondes, un défaut sur le capteur de débit FT01, (ii) de 150 à 200 secondes, un défaut sur le capteur de température TT01, (iii) de 250 à 300 secondes, un défaut sur la pompe et le débit qu'elle délivre, (iv) de 350 à 400 secondes, un défaut sur l'échangeur et son coefficient d'échange de chaleur, (v) de 450 à 500 secondes, un défaut sur le circuit de recirculation et une modification de son comportement thermique.

Les résidus tirés de l'évaluation numérique des RRA ne sont en réalité jamais égal à 0 mais proche de 0 à cause des incertitudes de mesure, du modèle et des bruits. Afin d'éviter des fausses alarmes, il est nécessaire de fixer des seuils de détection. Ces seuils vont tenir compte des incertitudes de mesure et des bruits des capteurs. Ils sont fixés de la manière suivante. En fonctionnement normal sans défaillance, les valeurs de résidus sont enregistrées pendant un temps assez long (plusieurs centaines de secondes) et l'écart quadratique est calculé. Les seuils sont alors égaux à plus ou moins deux fois cet écart quadratique³⁰. L'évaluation des RRA donne respectivement les deux résidus de la Figure 4-12. Cette implémentation numérique démontre que toutes les fautes sont bel et bien détectables.

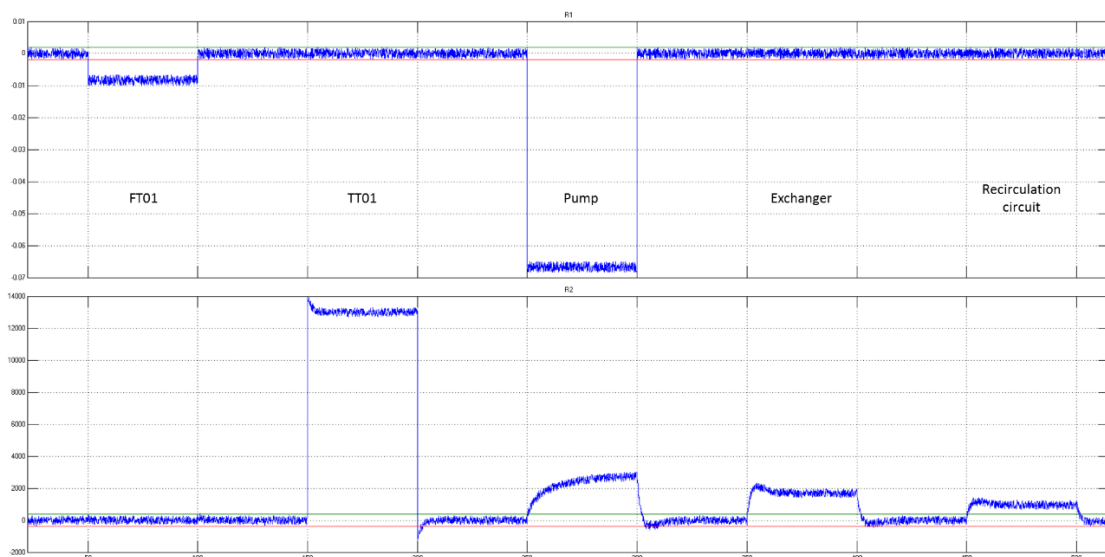


Figure 4-12 : Les résidus et leurs seuils associés

4.3.8 Analyse des conditions de surveillabilité du système d'électrolyse PEM complet

Pour les systèmes complexes, tels qu'un système d'électrolyse PEM, intégrant de nombreux composants, et par conséquent de nombreuses sources de pannes, générer les RRA « à la main », peut se révéler extrêmement long et fastidieux. La procédure d'informatisation présentée précédemment permet d'envisager l'analyse des conditions de surveillabilité de chaque sous-système du système complet de manière relativement rapide à partir du moment où les modèles Bond Graph sont disponibles. En conséquence, de la même manière que précédemment, les modèles Bond Graph de chacun des composants du système ont été implémentés sous forme de capsules réutilisables sur le logiciel Symbols Shakti©. La

³⁰ Dans l'industrie, on fixe le seuil à deux ou trois fois l'écart quadratique. En réalité la valeur du seuil va dépendre du processus à surveiller (en rapport avec la sûreté). Si on veut éviter les non détection par rapport aux fausses alarmes, il faut diminuer la valeur de ces seuils (et inversement).

connexion de ces différentes capsules entre elles a ensuite permis de représenter l'architecture globale du système d'électrolyse, intégrant l'ensemble de ses composants et de ses capteurs, sur le logiciel Symbols Shakti© (Figure 4-13).

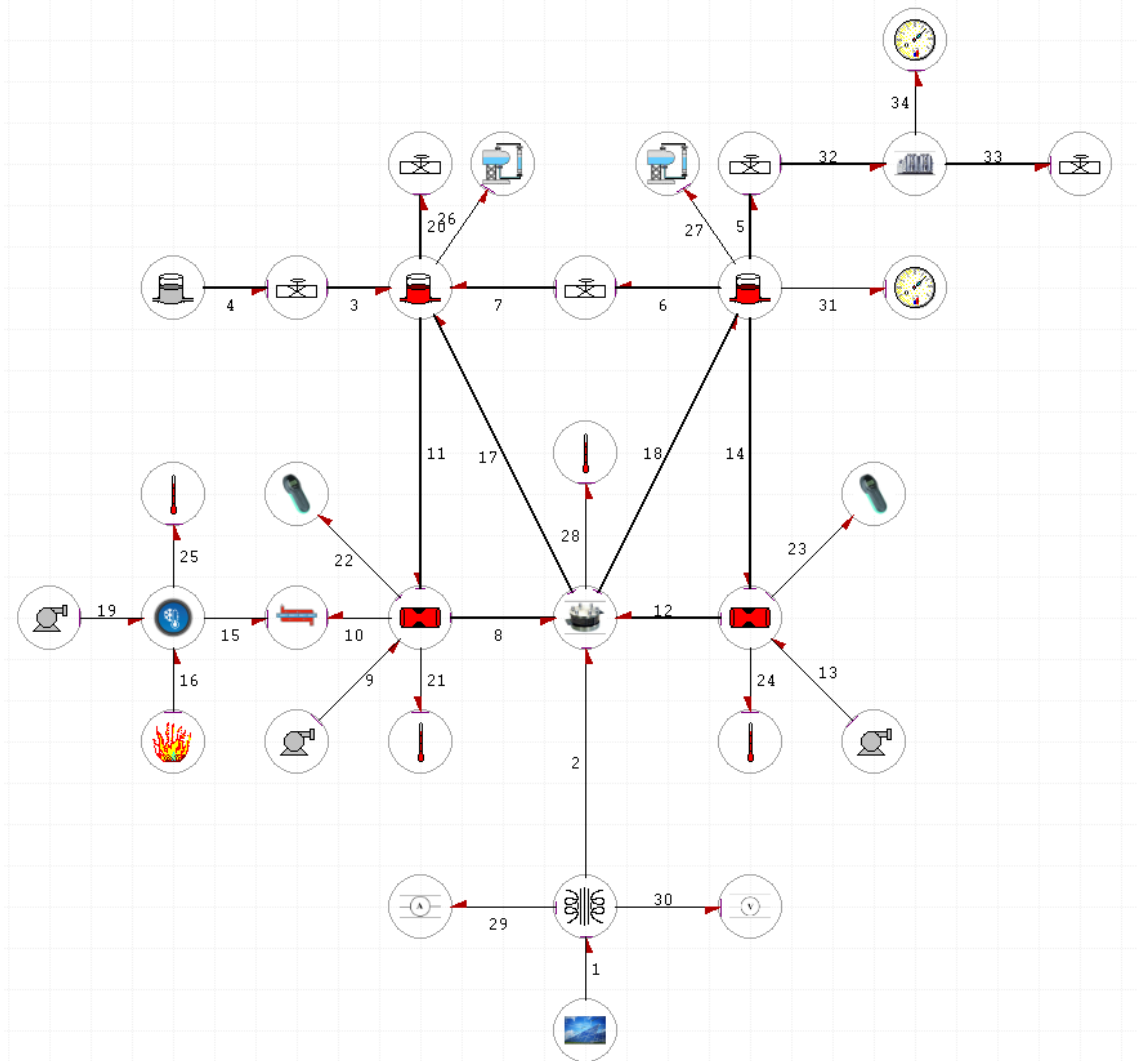


Figure 4-13 : Système complet intégré sur Symbols Shakti©

Une fois la représentation du système complètement achevée, les différentes RRA du système complet peuvent ainsi être générées (Figure 4-14), ainsi que sa matrice de surveillabilité (Figure 4-15).

```

Residuals
Arr1=-TsepR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-TsepR_Measurement*Cp*valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement))-(TsepR_Measurement+Tata2_SE1)/RsepR_thsepR_sep
+Tatack_Measurement*Stack_Cp_cat*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)-TsepR_Measurement*Cp*valsta_Cd*sign(TsepR_Measurement)*sqrt(fabs(TsepR_Measurement))-sepR_C06*ddt(TsepR_Measurement)
Arr2=TsepR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49*recirR_C11*ddt(TrecirR_Measurement)-TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-(TrecirR_Measurement+Tata3_SE1)/RrecirR_threcirR_recirculation
Arr3=TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49*Stack_C02*ddt(Tatack_Measurement)-(Tatack_Measurement+Tata1_SE1)/RStack_thStack_tack*TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-Tatack_Measurement*Stack_Cp_ano*(recirR_SF49
+Stack_nu02*Stack_SF72+Stack_nu02*Stack_SF72)-Tatack_Measurement*Stack_Cp_cat*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF7
Arr4=sepR_X_R20_1*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)-sepR_C03*ddt(LsepR_Measurement)-recirR_SF49*valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement))
Arr5=sepR_X_R20_1*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72+Stack_nu02*Stack_SF72)+valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement))-sepR_C08*ddt(Lsep0_Measurement)-recirR_SF49
Arr6=current_Measurement*convert_convert+EMR_SE1/6
Arr7=Tsep0_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49*recirR_C11*ddt(TrecirR_Measurement)-TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-(TrecirR_Measurement+Tata5_SE1)/RrecirR_threcirR_recirculation
Arr8=valsta_Cd*sign(TsepR_Measurement)*sqrt(fabs(TsepR_Measurement))-1*sepR_X_R20_1*(sepR_X_R20_1*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF72)-sepR_C09*ddt(1*sepR_X_R20_1*(sepR_X_R20_1*(recirR_SF49
+Stack_nu02*Stack_SF72)-sepR_X_R20_1*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF72)-sepR_X_R20_1*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF72)-sepR_X_R20_1*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)
Arr9=TsepR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49*recirR_C11*ddt(TrecirR_Measurement)-TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-(TrecirR_Measurement+Tata3_SE1)/RrecirR_threcirR_recirculation+(-(Tsep0_Measurement
+Tata1_SE1)/Rsep0_thSep0)Tsep0_Measurement*Stack_Cp_ano*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72+Stack_nu02*Stack_SF72)+TsepR_Measurement*Cp*valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement
-Lsep0_Measurement))-Sep0_C04*ddt(Tsep0_Measurement)-Tsep0_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-(Tsep0_Measurement+Tata1_SE1)/RStack_thStack_tack*TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-Tsep0_Measurement*Stack_Cp_ano*(recirR_SF49
+Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF72)-Sep0_C09*ddt(1*Sep0_X_02*(Sep0_X_02*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_nu02*Stack_SF72)-Sep0_X_02*(Tsep0_Measurement+Tata1_SE1)/Rsep0_thSep0_sep
+Tatack_Measurement*Stack_Cp_ano*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+TsepR_Measurement*Cp*valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement))
-Sep0_C04*ddt(Tsep0_Measurement)-Tsep0_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-(Tsep0_Measurement+Tata1_SE1)/RStack_thStack_tack*TrecirR_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49-Tsep0_Measurement*Stack_Cp_ano*(recirR_SF49
+Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF72)+TsepR_Measurement*Cp*valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement))-Sep0_C06*ddt(Tsep0_Measurement)
-Tsep0_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49)*sqrt(-(Tsep0_Measurement+Tata1_SE1)/Rsep0_thSep0_sep*Tatack_Measurement*Stack_Cp_ano*(recirR_SF49*Stack_nu02*Stack_SF72)+Stack_SF72)
+TsepR_Measurement*Cp*valsep_Cd*sign(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement)*sqrt(fabs(LsepR_Measurement-Lsep0_Measurement))-Sep0_C06*ddt(Tsep0_Measurement)
-Tsep0_Measurement*recirR_Cp_R20*recirR_SF49)-2*(pow(val0_Cd,2)/Tsep0_Measurement*(T260_26)))
Arr10=1*convert_convert+EMR_SE1-voltage_Measurement
Arr11=recirR_SF49*recirR_Measurement
Arr12=recirR_SF49*recirR_Measurement
    
```

Figure 4-14 : Relations de redondances analytiques pour le système complet

Monitorability Analysis

	M _b	I _b	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12
voltage_Measurement	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
current_Measurement	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
mrecirO_Measurement	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
mrecirH_Measurement	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
LsepH_Measurement	1	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0
PsepH_Measurement	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
LsepO_Measurement	1	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0
TsepH_Measurement	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
TrecirO_Measurement	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
TsepO_Measurement	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
TrecirH_Measurement	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Tstack_Measurement	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Stack	1	1	1	0	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0
convert	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0
SepO	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
recirO	1	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
recirH	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	0	1
sepH	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0
valO	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
valsta	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
valsep	1	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0

Figure 4-15 : Matrice de surveillabilité pour le système complet

Par soucis de simplicité, un défaut par composant est considéré au sein du cahier des charges de détection et d'isolation de faute à l'échelle du système complet. On observe alors que l'ensemble des défauts sont détectables. En revanche, certains défauts ne sont pas isolables, notamment les défauts liés à la vanne « séparateur » (vanne qui permet de rééquilibrer les niveaux d'eau au sein des séparateurs) et aux capteurs de niveaux d'eau au sein des séparateurs. Ainsi, lorsque les niveaux d'eau au sein des séparateurs ne sont pas conformes à ce qui est attendu, l'instrumentation actuelle ne permet pas d'en déduire si la faute provient de la vanne ou des capteurs de niveau. Cet état de fait est à mettre en perspective avec les nombreux problèmes ayant eu lieu sur le dispositif expérimental avec les valeurs mesurées de niveaux d'eau. Cela entraînait parfois un arrêt d'urgence du système sans que l'origine de ce défaut ait pu être clairement identifiée. Afin d'identifier l'origine du problème, il a été nécessaire de procéder à des opérations de maintenance qui auraient pu être évitées avec une instrumentation différente. Ainsi, bien que cette analyse de la surveillabilité à l'échelle du système complet soit simplifiée, elle permet néanmoins d'en déduire quelques informations quant au caractère surveillable de certaines fautes s'étant effectivement produit sur le dispositif expérimental. Elle permet également de mettre évidence l'intérêt de la détection et de l'isolation de faute en ligne qui peut permettre d'éviter le recours à certaines opérations de maintenance.

Par ailleurs, afin de pouvoir discriminer certains défauts par rapport à d'autres affectant un seul et même composant, il serait à présent nécessaire de décomposer plus précisément chaque capsule-modèle du système en fonction du cahier des charges de détection de défaut à l'échelle du système complet. Étant donné la quantité de travail, conséquente, liée à la réalisation de cette tâche particulière et à son implémentation numérique, cette dernière n'est pas traitée au sein de ce mémoire de thèse.

4.4 Conclusions, contributions et perspectives

Ce chapitre est une ouverture quant aux potentialités du formalisme Bond Graph pour l'analyse structurelle appliquée au système d'électrolyse PEM. En particulier, l'analyse des conditions de surveillabilité d'un sous-système a été réalisée en déduisant directement du modèle Bond Graph deux relations de redondances analytiques. L'informatisation à l'aide de logiciels dédiés tels que Symbols Shakti© permet d'accélérer grandement la procédure d'obtention des RRAs. Elle permet, en outre, de tester très rapidement d'autres architectures d'instrumentation sur un système donné en vue d'optimiser le placement de capteurs et son caractère surveillable. Finalement, une implémentation numérique a été réalisée afin de valider la capacité des relations de redondances analytiques à détecter et isoler les défauts définis au sein du cahier des charges.

Ce travail est ainsi une illustration des possibilités liées à l'informatisation de cette tâche pour le diagnostic d'un système d'électrolyse PEM complet. Ce type de travaux est d'autant plus novateur, qu'un seul travail de diagnostic appliqué à la technologie d'électrolyse a été recensé dans la littérature, alors que ces derniers sont relativement nombreux pour la technologie pile à combustible. De nombreuses perspectives sont ainsi envisageables, dont la première est la poursuite du travail entrepris afin de d'analyser les conditions de surveillabilité du système d'électrolyse PEM complet, en fonction d'un cahier des charges particulier défini au préalable pour la détection de fautes particulières.

Ensuite, le travail présenté s'appuie sur un modèle déterministe de système d'électrolyse PEM. Une seconde perspective serait d'intégrer le fait que les paramètres du système sont incertains. Ainsi, afin de prendre en compte l'incertitude paramétrique et rendre robuste l'algorithme de diagnostic, il est possible de faire appel au Linear Fractional Transformations Bond Graph (BG LFT). Ce type d'approche est en effet utilisé pour le diagnostic robuste de nombreux systèmes [188].

Enfin, une troisième perspective serait d'utiliser le Bond Graph pour l'analyse des conditions d'observabilité et de commandabilité du système d'électrolyse PEM. Ce type d'analyse est utile notamment pour le contrôle tolérant aux fautes ou la synthèse d'observateurs [169]. Ces observateurs pourraient dès lors servir à : (i) monitorer différentes variables difficilement accessibles ou observables de manière directe à l'aide de capteurs dédiés. Cela pourrait permettre, en particulier, d'améliorer la gestion des problématiques en cœur de cellule, notamment celles liées à l'hydrodynamique des bulles et aux écoulements diphasiques ; (ii) réaliser des travaux de pronostic en estimant le temps de vie utile restant d'un composant du système.

5. CONCLUSIONS GENERALES

5.1 Bilan

Dans un contexte établi de transition énergétique et écologique, l'électrolyse de l'eau est une technologie qui permet de répondre à deux problématiques cruciales. D'une part, répondre au besoin en stockage d'énergie lié à l'intégration de sources intermittentes sur les réseaux électriques, qu'ils soient interconnectés ou non. D'autre part, répondre à la croissance de la demande en hydrogène, liée aux marchés naissants de l'hydrogène énergie, notamment en tant que carburant de substitution des combustibles fossiles.

Parmi les technologies d'électrolyse, le choix s'est porté sur la technologie PEM. Bien que le principe de l'électrolyse paraisse relativement simple, sa mise en œuvre à grande échelle est complexe. La nature des besoins liés au développement de la technologie d'électrolyse implique des sollicitations intermittentes dont les impacts quant au fonctionnement du système sont encore méconnus. Dans ce contexte, la modélisation est un outil indispensable pour identifier, comprendre et caractériser ces impacts. L'état de l'art sur les travaux de modélisation existant en ce qui concerne l'électrolyse PEM a permis de mettre en évidence le manque de travaux à l'échelle du système, intégrant l'ensemble des dynamiques. Afin de répondre à ces problématiques il a été nécessaire de développer un modèle dynamique, multiphysique et à l'échelle du système. Dans ce cadre, l'intérêt des Bond Graph pour la modélisation a été mis en évidence.

Le chapitre 2 permet ainsi de présenter le modèle de système d'électrolyse PEM développé au cours de ces travaux de thèse. Ce modèle a été développé selon le formalisme Bond Graph. Ces modèles Bond Graph ont ensuite été transcrits en schéma blocs puis implémentés sur le logiciel Simulink®. Une interface de simulation intégrant l'ensemble des composants et des lois de contrôle du système pour une représentation complète du système d'électrolyse et de son fonctionnement a été développée. L'obtention de bibliothèques de modèles pour chaque composant à la fois sous forme de Bond Graph et de schéma-blocs permet de conférer au modèle un caractère modulaire, hautement configurable et adaptable. Le chapitre 2 se termine par la phase de validation du modèle permettant de mettre en évidence sa capacité à représenter relativement fidèlement les différentes dynamiques du dispositif expérimental installé au CEA. Etant donné sa capacité à représenter l'ensemble du système, son fonctionnement et ses différentes dynamiques, le modèle développé se prête à différents types d'utilisation.

D'une part, au sein du chapitre 3, le modèle a pu être utilisé en simulation. Dans un premier temps, l'analyse des différentes dynamiques du système à travers la mise en œuvre de simulations court-termes a permis d'identifier et de comprendre les différents enjeux liés à une sollicitation intermittente du système d'électrolyse. Dans un second temps, l'intégration du caractère journalier de l'intermittence de la sollicitation et des conditions opératoires a permis de réaliser des analyses de sensibilité et d'évaluer les impacts de modifications de conception quant aux différents enjeux identifiés. Enfin, l'intégration de l'intermittence inter saisonnière de la sollicitation et des conditions opératoires à travers la mise en œuvre de simulations long-

termes a permis d'obtenir, pour différentes configurations, des indicateurs macros à même d'être intégrés dans des analyses technico-économiques (construction de business plan). Le chapitre 3 a ainsi permis d'illustrer sur un cas particulier, l'intérêt du modèle pour analyser le comportement dynamique d'un système d'électrolyse, évaluer (au moins de manière qualitative) l'ensemble des impacts techniques de nombreux changements de conception et intégrer ces résultats dans des analyses technico-économiques.

D'autre part, le chapitre 4 repose sur l'exploitation des propriétés du formalisme Bond Graph pour l'analyse structurelle du système d'électrolyse PEM. Celles-ci permettent la génération d'indicateurs de fautes qui sont ensuite utilisés pour détecter et isoler un ensemble de fautes définies par un cahier des charges. L'analyse des conditions de surveillabilité d'un sous-système du système complet est présentée afin d'illustrer l'intérêt de la démarche pour le système complet : répondre aux enjeux liés au placement de capteurs pour la supervision de systèmes industriels.

5.2 Apport de la thèse

Les travaux de thèse présentés au sein de ce manuscrit ont permis d'apporter un éclairage nouveau quant à la technologie d'électrolyse PEM. Les contributions de ces travaux peuvent être résumées de la manière suivante :

- Réalisation du premier état de l'art exhaustif des différents modèles existants se rapportant aux technologies d'électrolyse basse-température, PEM et alcaline. Cet état de l'art basé sur une méthodologie spécifique a permis d'identifier les limites de la littérature et les efforts de développement à apporter dans le but de combler le retard par rapport à la technologie pile à combustible.
- Développement du premier modèle de système d'électrolyse PEM intégrant l'ensemble des composants et des lois de commandes associées. Ce modèle permet ainsi d'obtenir une représentation complète d'un système tel qu'il se comporte. La construction de bibliothèques de modèles, à la fois en Bond Graph et sous forme de schéma-blocs, pour chacun des composants du système lui confère un caractère modulable, adaptable et hautement configurable. Cela en fait un outil générique pour l'analyse dynamique et structurelle des systèmes d'électrolyse PEM.
- L'intérêt et l'utilisation du modèle ont été illustrés à travers la mise en œuvre de simulations à différentes échelles de temps. Ces simulations ont permis de comprendre les enjeux liés à une sollicitation intermittente des systèmes d'électrolyse PEM, et sur un cas particulier d'identifier et d'évaluer les impacts de grands vecteurs d'influence relatifs à ces enjeux. De par son adaptabilité, l'outil peut d'ores et déjà être utilisé pour d'autres cas d'études et d'autres systèmes que ceux retenus au cours de ces travaux de thèse.
- Utilisation des propriétés structurelles et causales du Bond Graph pour en déduire les conditions de surveillabilité d'un sous-système du système d'électrolyse PEM et développement d'un algorithme de diagnostic associé.

5.3 Perspectives

Ces travaux de thèse ouvrent, en outre, quelques perspectives quant à la poursuite et à l'extension des différents sujets abordés au cours de ce manuscrit. Bien que ces perspectives

aient été abordées au sein des conclusions des différents chapitres, ces dernières méritent d'être explicitées de nouveau.

Les premières perspectives concernent la modélisation du système d'électrolyse PEM et l'amélioration de la fiabilité et/ou du domaine de validité du modèle. Il serait, en effet, intéressant de développer un modèle à paramètres distribués pour le stack afin d'obtenir une meilleure représentation des phénomènes en cœur de cellule (bulles, perméation et recombinaison des gaz, etc.) et de pouvoir réaliser des études précises concernant les impacts des composants auxiliaires sur le comportement du stack. En particulier, ne pas considérer les pompes, les refroidisseurs et les ventilateurs comme des sources idéales de flux et intégrer la modélisation de leurs composantes électriques permettrait d'étudier plus précisément l'impact de leur dynamique sur le comportement du système (en termes de consommation électrique mais aussi et surtout en termes d'impact sur le comportement du stack). Améliorer la modélisation de la partie fluidique du système, notamment le stack et les pompes permettrait de prendre en compte les impacts des bulles et des problématiques diphasiques en cœur de cellule.

Développer également un modèle à paramètres distribués pour l'enceinte de conditionnement du système permettrait d'obtenir une meilleure représentation de son comportement thermique. Améliorer la modélisation de l'unité de purification permettrait d'intégrer le niveau d'efficacité des composants de purification en fonction de leur dimensionnement. Par ailleurs, il serait intéressant d'intégrer des modèles de dégradation des performances afin de caractériser plus précisément l'efficacité du système sur le long-terme. Le travail d'analyse du comportement du système par la simulation pourrait alors être poursuivi en tant qu'outil d'aide à la conception : de nombreuses modifications de conception supplémentaire pourraient être simulées, et leurs impacts caractérisés de manière plus précise.

Le travail effectué sur le système d'électrolyse PEM disponible au CEA pourrait également être mis en œuvre pour d'autres systèmes particuliers, notamment afin de démontrer la nature adaptable du modèle. En particulier, l'approche de modélisation pourrait également être étendue pour un système d'électrolyse alcalin. Cette technologie semble moins adaptée que la technologie PEM à une sollicitation intermittente du fait de problématiques en cœur de cellule (perméation des gaz plus importante, problématique de la gestion de la conductivité de l'électrolyte, etc.). Une telle approche permettrait ainsi d'apporter des éléments de réponse quant à la capacité du système et pas seulement du stack à répondre à des sollicitations intermittentes. En outre, un modèle de système de stockage d'hydrogène pourrait être intégré afin de pouvoir évaluer l'impact des deux intermittences de manière simultanée pour des cas d'études particuliers : intermittence de la source électrique et intermittence du besoin en hydrogène.

Ensuite, l'exploitation des propriétés structurelles et causales du Bond Graph pourrait être poursuivie de plusieurs manières. La première serait de poursuivre le travail entamé afin d'étudier de manière exhaustive les conditions de surveillabilité du système complet. Cela permettrait de proposer des architectures d'instrumentation afin de répondre à des cahiers des charges spécifiques de détection et de localisation de fautes. La seconde pourrait être de faire de la synthèse d'observateurs afin d'améliorer la supervision de systèmes d'électrolyse PEM,

notamment pour des variables critiques non accessibles directement par l'instrumentation. La troisième serait d'entreprendre des analyses de pronostic afin d'améliorer la durée de vie du système. La dernière consisterait à établir des lois de contrôle tolérantes aux fautes et au vieillissement.

Enfin, la réalisation de ces travaux de thèse a permis d'identifier quelques perspectives générales en ce qui concerne la technologie d'électrolyse PEM, notamment l'impact des auxiliaires sur le comportement du stack :

- Etudier spécifiquement le couplage entre le stack et son convertisseur notamment d'un point de vue du temps de réponse de la boucle de régulation électrique du stack (nonobstant durabilité et efficacité) afin d'optimiser le couplage direct entre un système d'électrolyse et une source électrique intermittente.
- Etudier spécifiquement le couplage entre le stack et les pompes de circulation dans le but d'optimiser le débit de circulation : compromis entre évacuation de la chaleur et consommation des pompes, tout en intégrant les problématiques diphasiques en cœur de cellule.
- Optimiser le comportement thermique global du système afin d'obtenir un compromis entre efficacité et durabilité permettant de maximiser la rentabilité du système.
- Avoir une meilleure compréhension des phénomènes en cœur de cellule, notamment les mécanismes de dégradation afin d'en déduire les impacts sur les performances du stack

ANNEXES

Annexes du Chapitre 1

Modèles supplémentaires analysés dans le cadre de l'état de l'art

Chaines hydrogène complètes

Il existe de très nombreuses publications traitant de la modélisation de chaînes hydrogène complètes dans le but notamment :

- D'optimiser le dimensionnement des sous-systèmes composant ces chaînes ;
- De caractériser l'efficacité de différentes stratégies de répartition de la puissance électrique au sein du système ;
- De déterminer les performances d'une chaîne hydrogène pour le stockage réversible d'électricité renouvelable selon les profils d'alimentation en entrée et les profils de charge en sortie.

Au sein de ces modèles sont nécessairement intégrés des modèles de chacun des composants du système, dont ceux sur lesquels nous basons notre étude, c'est-à-dire un bloc électrique, un système d'électrolyse et un système de stockage. La grande majorité des modèles utilisés au sein de ces études sont tirés de la revue de la littérature présentées ci-dessus : des modèles quasi-statiques représentant l'électrolyseur à travers la courbe de polarisation d'une cellule (sans représentation des phénomènes thermiques et chimiques) afin de permettre une représentation de l'efficacité de conversion électrochimique du système. Ainsi le modèle le plus repris est celui d'Ulleberg [135–142]. On trouve également des modèles empiriques [191–194], des approches électrochimiques similaires à celle présentées précédemment [195,196], ou bien des représentations simplifiées à travers la seule loi de Faraday [197–200].

Les modèles de systèmes PàC

De manière générale, les travaux de modélisation de systèmes d'électrolyse sont issus des travaux de modélisation sur le système pile à combustible. On trouve ainsi bien plus de travaux sur les piles à combustible que sur les électrolyseurs, notamment pour des approches systèmes. On peut citer, en particulier, les modèles cœur de pile développés depuis une quinzaine d'années au CEA à travers notamment une succession de travaux de thèses [132–134,201]. Ces modèles sont à paramètres distribués et permettent de rendre compte de l'inhomogénéité des conditions opératoires en cœur de pile et de l'influence de la dynamique du système sur les performances et la dégradation des cellules [134] : compresseurs (influence de la stœchiométrie), convertisseurs statiques, engorgement/assèchement de la membrane etc... Ces problématiques sont également traitées par les équipes du laboratoire Laplace à Toulouse [33,37,73,202], et celles du FCLab à Belfort [36,134].

Annexes du Chapitre 2

Problématiques diphasiques non considérées au sein du modèle

L'apport continu nécessaire en réactif associé à la production de gaz implique des phénomènes hydrauliques, hydrodynamiques. En effet, au niveau des couches actives, il faut s'assurer de l'apport continu en réactif et de l'évacuation des bulles de gaz produites : la production d'oxygène et d'hydrogène respectivement à l'anode et la cathode entraîne des sursaturations locales au niveau de l'interface électrode-électrolyte. Les bulles de gaz ne pouvant se former en milieu homogène, elles nécessitent des sites de nucléation à la surface de l'électrode. Ces bulles ont un impact sur la réponse hydraulique et électrique de la cellule électrochimique et sur son efficacité de par les effets suivants :

- La croissance et la coalescence des bulles peuvent amener un dénoyage d'une partie de la surface de la couche active des électrodes. Cela a pour effet de stopper la réaction au niveau des sites actifs qui ne sont plus alimentés en eau et donc d'augmenter la densité du courant au niveau des sites noyés [35] ;
- Cette production de gaz implique un écoulement diphasique au niveau des canaux de distribution vers la sortie de la cellule, ce qui peut entraîner des mal-distributions des canaux et impacter le régime d'écoulement et les pertes de charges liées à la circulation de l'eau [34] ;
- La présence des bulles entraînent donc une augmentation de la résistance électrique globale de la cellule [35,82].

Le débit de circulation de l'eau et les pressions maintenus à un niveau adapté permet de s'affranchir de ces différentes problématiques diphasiques dans les situations classiques et avec les designs actuels [53]. Par conséquent, le choix est fait de ne pas les considérer de manière fine au sein de ce travail de thèse.

Modèles supplémentaires développées

Modèle Déoxo

Un déoxo est un composant permettant d'éliminer la fraction d'oxygène contenu dans l'hydrogène. Etant donné les faibles teneurs d'oxygène dans l'hydrogène en ce qui concerne le dispositif expérimental, l'équipementier a décidé de retirer ce composant de l'architecture du système (un tel composant était présent en premier lieu au sein de l'unité de purification de l'hydrogène). Le modèle Bond Graph de ce composant est exposé au sein de la Figure 0-1.

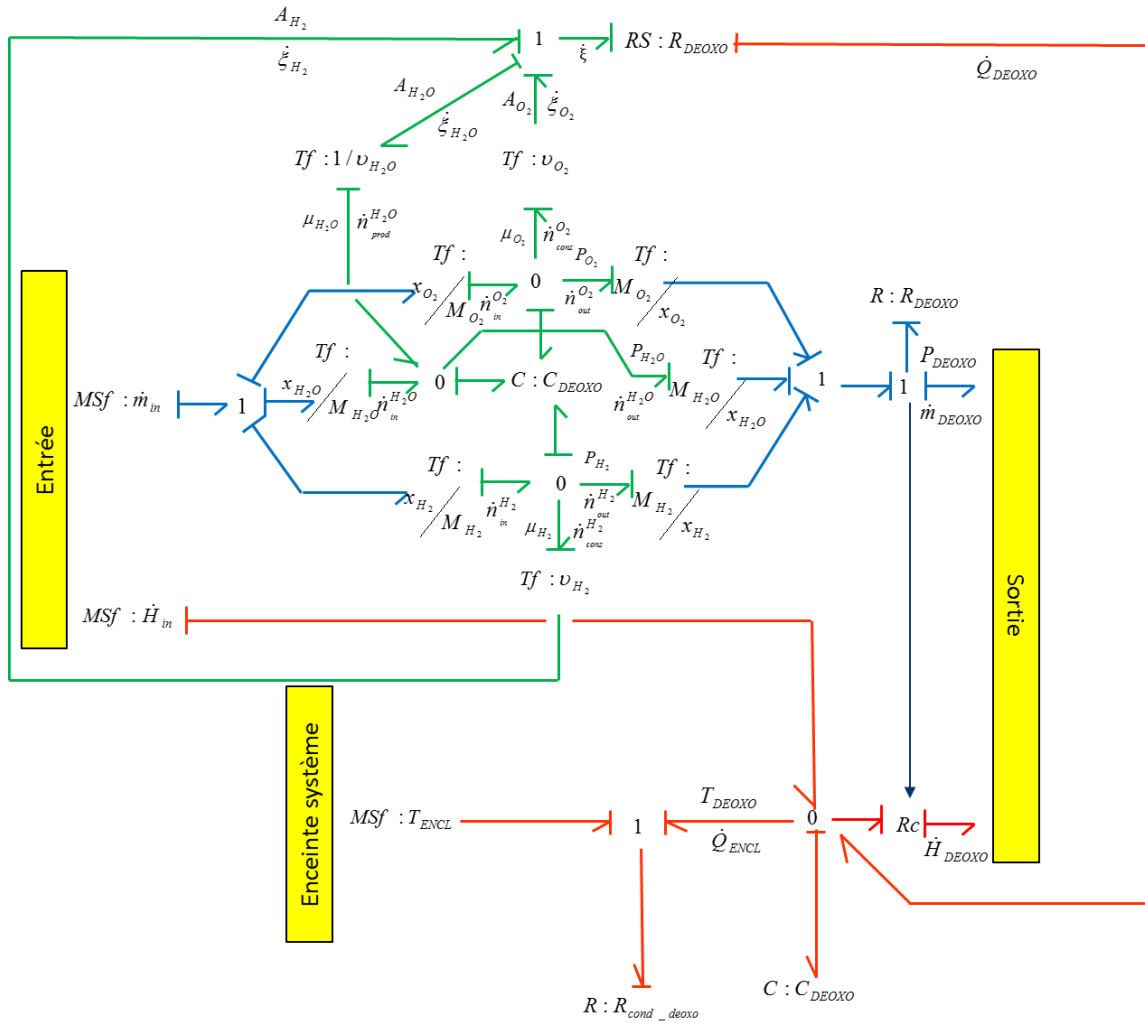


Figure 0-1 : Modèle Bond Graph de déoxy

Par ailleurs, les systèmes de purification de systèmes d'électrolyse peuvent également intégrer un condenseur. Un modèle Bond Graph de condenseur peut être trouvé au sein de la référence suivante [159].

Modèle dynamique convertisseur

Sur le système d'électrolyse PEM utilisé pour la validation du modèle, on observe un délai de temps non négligeable entre le changement de consigne de production en hydrogène, et la stabilisation de l'intensité des stacks correspondant à ce niveau de consigne (Figure 0-2).

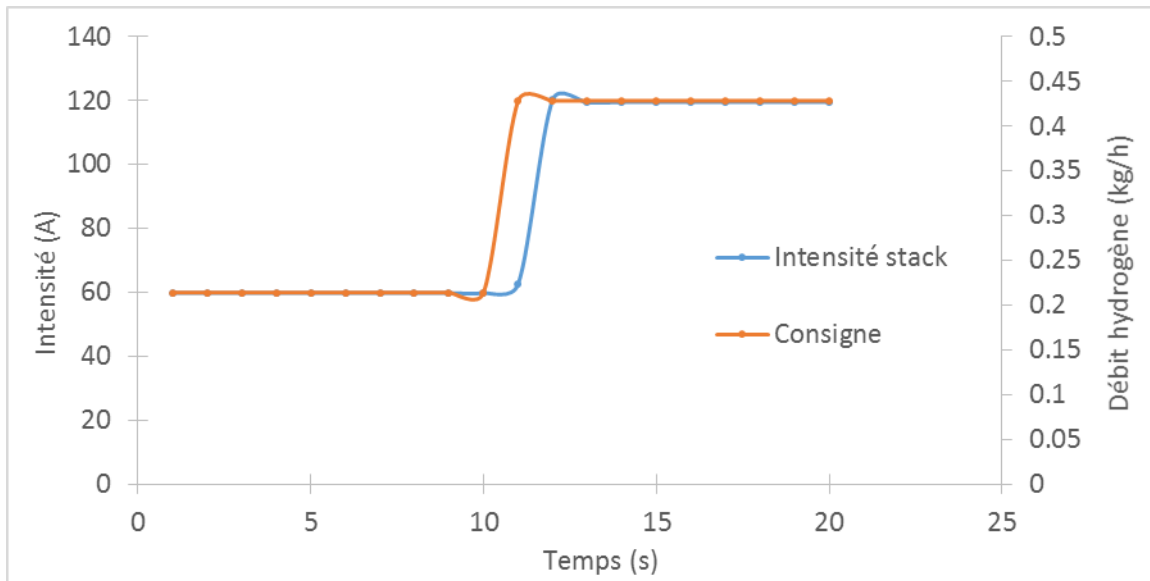


Figure 0-2 : Temps de réponse du stack par rapport à un changement de consigne

Etant donné la dynamique intrinsèque du stack et du convertisseur (temps de réponse en boucle ouverte inférieur à la dizaine de seconde), ce temps de réponse ne peut venir des composants en eux-mêmes. Il est, en effet, utile de rappeler que les réponses électriques et électrochimiques du stack d'électrolyse ne présentent pas de limites intrinsèques quant à sa capacité de suivi de charge. Si l'on écarte également les processus de transmission d'information au sein du système dont la contribution à ce temps de réponse est sans doute négligeable, ce dernier provient nécessairement de la boucle de régulation associée au pilotage du stack.

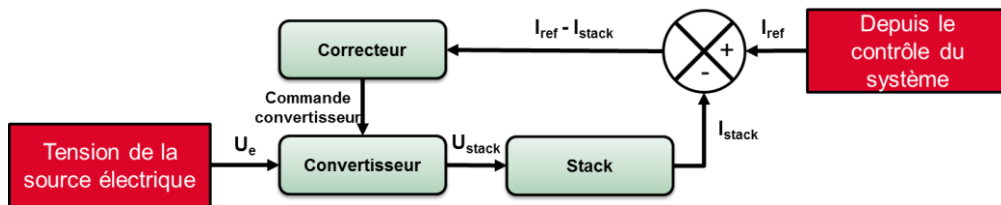


Figure 0-3 : Boucle de régulation électrique du stack d'électrolyse

Pour identifier précisément l'origine de ce temps de réponse observé, des modèles dynamiques de convertisseurs ont été développés selon la même démarche que celle présentée pour le développement du modèle du système d'électrolyse PEM. Cette démarche est résumée au sein de la Figure 0-4 pour un convertisseur DC-DC Buck avec PWM.

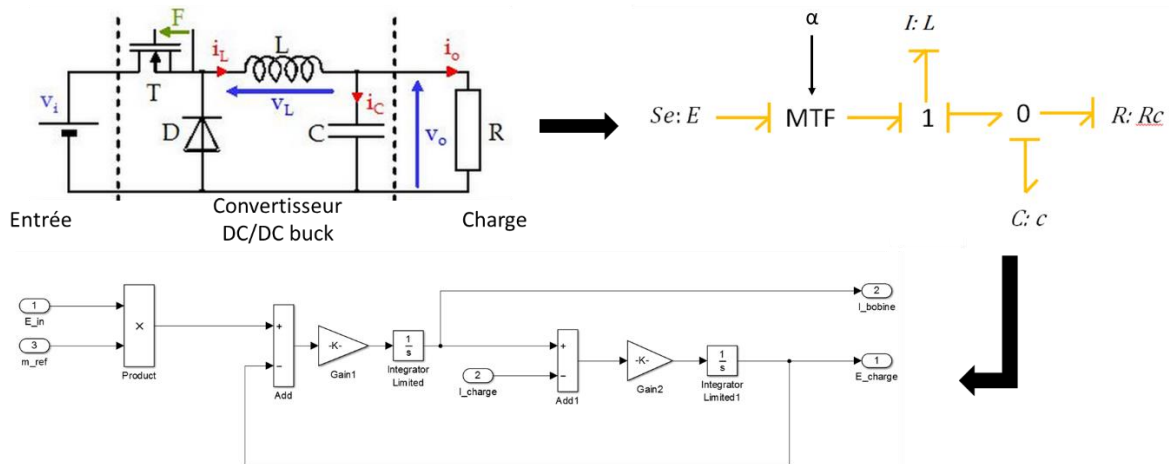


Figure 0-4 : Démarche de modélisation d'un convertisseur DC-DC Buck

Une fois les modèles développés et intégrés sur Simulink®, des simulations ont été réalisées, d'une part en boucle ouverte et d'autre part en boucle fermée. Les résultats comparés de ces simulations permettent de mettre en évidence que le temps de réponse observé ne pouvait provenir du convertisseur mais bien de sa boucle de régulation.

Détails sur le modèle Simulink®

Afin de pouvoir faciliter la configuration et l'usage du modèle en simulation, l'implémentation des schémas blocs sur Simulink® s'est faite de la manière suivante. Au plus haut niveau de l'interface de simulation, trois grands blocs sont identifiables. La partie process intégrant l'ensemble des composants du système selon le même schéma que celui exposé au sein du Word Bond Graph; la partie contrôle intégrant l'ensemble des lois de contrôle du système (voir par ailleurs) et la partie capteurs intégrant l'ensemble des capteurs du système. Différents blocs secondaires apparaissent également : la partie source électrique et consigne utilisateur, la partie perturbations intégrant l'ensemble des perturbations (température et pression extérieure), la partie observation permettant de suivre l'ensemble des variables du système (variables d'état et indicateurs liés au fonctionnement du système) et la partie export vers Matlab permettant d'exporter toutes ces variables observées vers le workspace de Matlab.

Pour chaque composant et chaque loi de contrôle, les paramètres des différents modèles sont nommés et déclarés au sein d'un script Matlab. De plus, chaque bloc de modèle (bloc de composant ou bloc de contrôle) est lié à une librairie de modèles spécifiques à chaque bloc. Lorsqu'une modification doit être effectuée sur un bloc particulier, cela permet de la répercuter automatiquement au sein de tous les modèles contenant ce bloc. Cette méthode d'implémentation confère par ailleurs au modèle un caractère hautement configurable de part : (i) les paramètres du système (paramètres de dimensionnement des composants, paramètres de contrôle, etc.) pouvant être modifiés très facilement au sein du script de paramètres ; (ii) les blocs de modèles pouvant être changés très facilement en allant piocher dans la librairie de modèles correspondante.

Eléments de validation supplémentaires

Déverseur

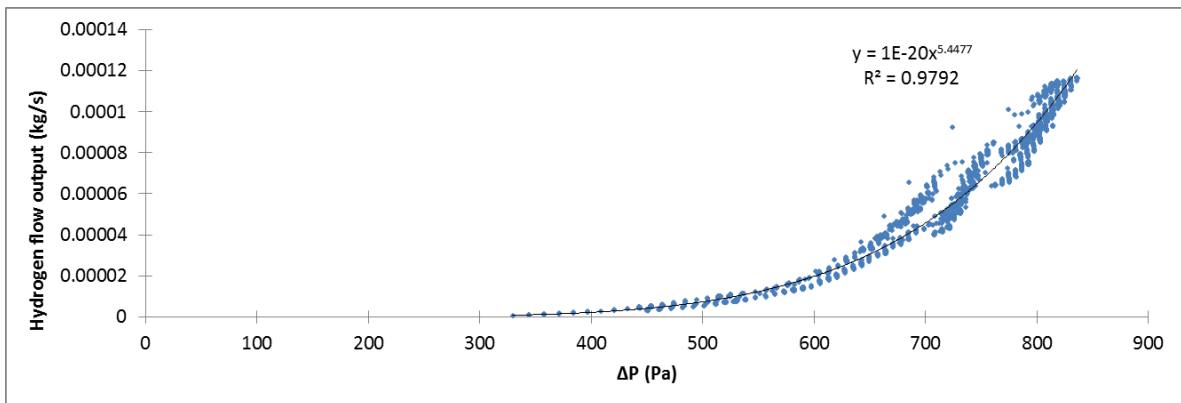


Figure 0-5 : Caractéristiques expérimentales du déverseur

Temps de réponse

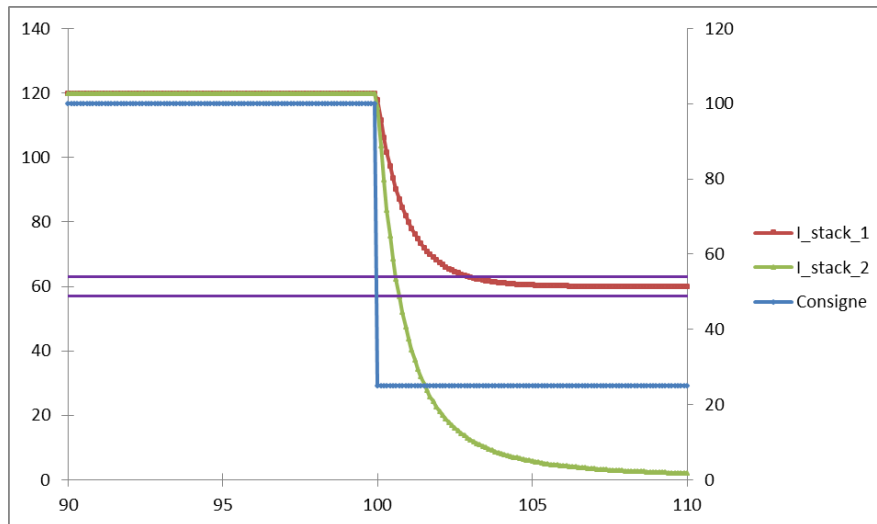


Figure 0-6 : Temps de réponse pour une consigne système de 100% à 50%

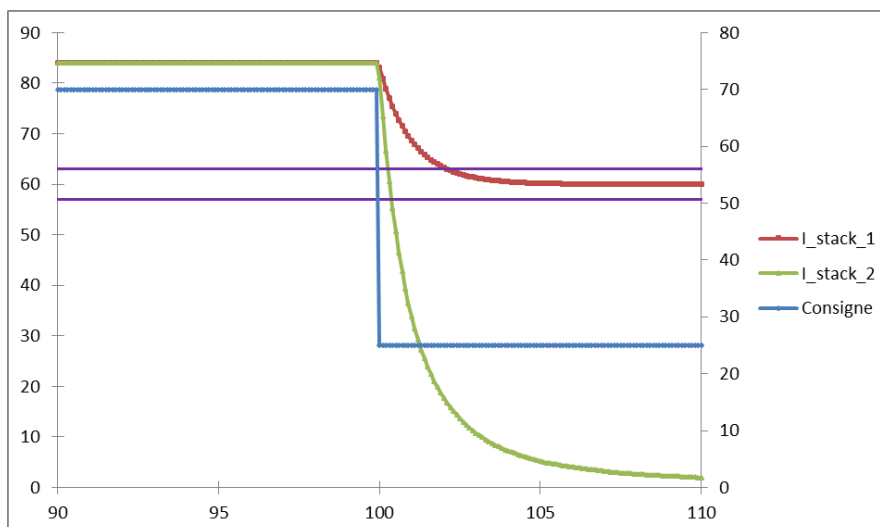


Figure 0-7 : Temps de réponse pour une consigne système de 70% à 50%

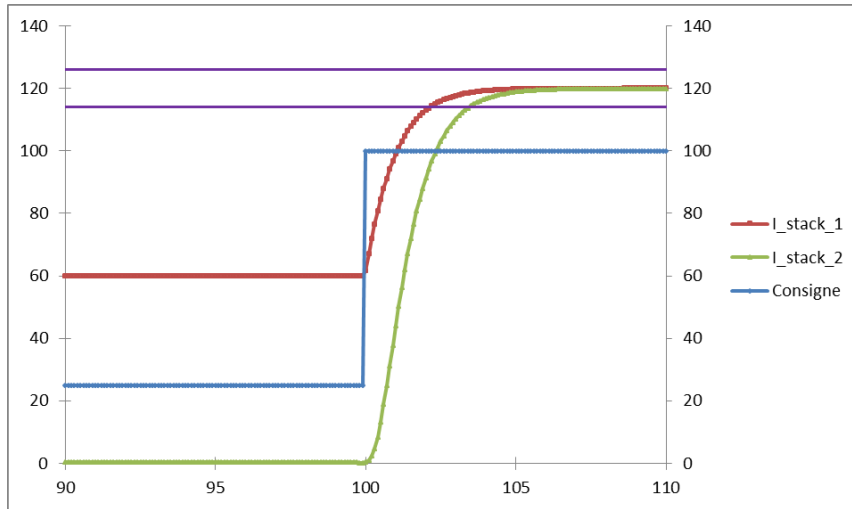


Figure 0-8 : Temps de réponse pour une consigne système de 50% à 100%

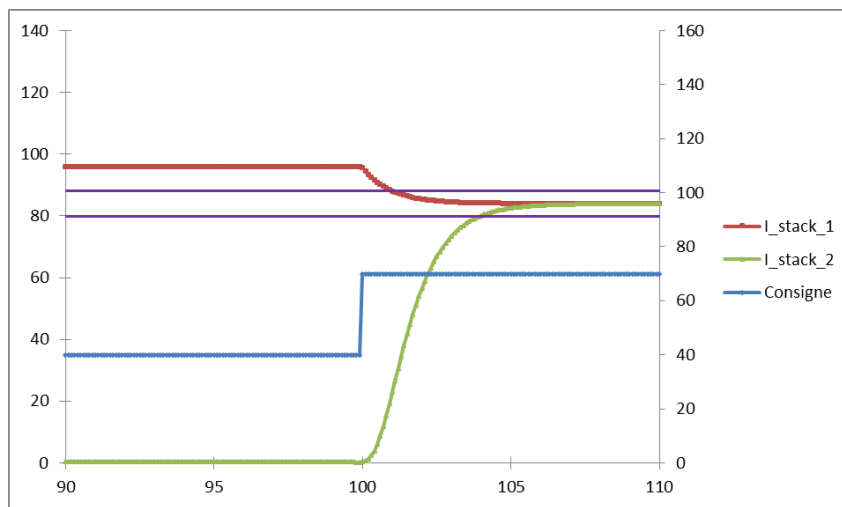


Figure 0-9 : Temps de réponse pour une consigne système de 50% à 70%

Valeurs des paramètres

Paramètres fluidiques		Valeurs paramètres	Détermination
Résistance vanne réservoir	R_{RES}	5000 Pa.s.m ⁻³	Détermination Expérimentale
Résistance vanne séparateur	R_{valve_sep}	5000 Pa.s.m ⁻³	Détermination Expérimentale
Résistance vanne stack	R_{valve_stack}	5000000 Pa.s.m ⁻³	Détermination Expérimentale
Aires des séparateurs	A_{SEPO} et A_{SEPH}	250 cm ²	Données constructeurs
Volumes des séparateurs	V_{SEPO} et V_{SEPH}	5.55 L	Données constructeurs
Volume unité de purification	V_{DRY}	40 L	Données constructeurs

Tableau 0-1 : Valeurs des paramètres fluidiques du modèle

Puissances		Valeurs paramètres (W)	Détermination
PLC et capteurs	P_{PLC}	250	Mesure Expérimentale
Ventilateurs stack	P_{stack_fans}	50	Données constructeurs
Ventilateurs système	P_{system_fans}	250	Données constructeurs
Pompe de circulation anodique	P_{pump_ano}	40	Données constructeurs
Pompe de circulation cathodique	P_{pump_cat}	40	Données constructeurs
Pompe de circulation froid	P_{pump_cool}	30	Données constructeurs
Puissance convertisseur à vide	P_{conv}	100	Données constructeurs

Tableau 0-2 : Valeurs des paramètres électriques du système

Paramètres thermiques		Valeurs paramètres	Détermination
Capacité thermique du stack	C_{stack}	100000 J.K ⁻¹	Fitting
Capacités thermiques des séparateurs	C_{SEPO} et C_{SEPH}	10000 J.K ⁻¹	Estimation à partir données constructeurs
Capacités thermiques des circuits de recirculation	C_{RECO} et C_{RECH}	2000 J.K ⁻¹	Estimation à partir données constructeurs
Capacité thermique du circuit de refroidissement	C_{COOL}	2000 J.K ⁻¹	Estimation à partir données constructeurs
Capacité thermique de la réserve de froid	C_{COLD}	2000 J.K ⁻¹	Estimation à partir données constructeurs
Capacité thermique de l'unité de purification	C_{DRY}	20000 J.K ⁻¹	Estimation à partir données constructeurs
Capacité thermique de l'enceinte de conditionnement du système	C_{ENC}	500000 J.K ⁻¹	Estimation à partir données constructeurs
Résistance thermique du stack	R_{th_stack}	0.03 K.W ⁻¹	Fitting
Résistances thermiques des séparateurs	$R_{cond_sep_ano}$ et $R_{cond_sep_cat}$	0.3 K.W ⁻¹	Estimation expérimentale
Résistances thermiques des circuits de recirculation	$R_{cond_recir_ano}$ et $R_{cond_recir_cat}$	0.3 K.W ⁻¹	Estimation expérimentale
Coefficient de transfert thermique de l'échangeur de chaleur	R_{ech}	0.015 K.W ⁻¹	Estimation expérimentale
Résistance thermique de l'unité de purification	R_{cond_dry}	0.03 K.W ⁻¹	Estimation expérimentale
Résistance thermique de l'enceinte de conditionnement du système	R_{cond_enc}	1 K.W ⁻¹	Estimation expérimentale

Tableau 0-3 : Valeurs des paramètres thermiques du modèle

Paramètres de conception supplémentaires		Valeurs paramètres	Détermination
Nombre de stack	N_{stack}	2	Données constructeurs
Nombre de cellules par stack	N_{cell}	48	Données constructeurs
Epaisseur membrane	L_{PEM}	0.0001778 m	Données constructeurs
Aire membrane	A_{PEM}	0.0130 m	Données constructeurs
Coefficient d'électro-osmose	η_{eos}	2	Fixé
Coefficient humidité membrane	λ_{PEM}	16	Fixé
Rendement de Faraday	$\eta_{faraday}$	0.9	Estimation expérimentale
Rendement des convertisseurs à 10%	η_{10}	0.66	Détermination Expérimentale
Rendement des convertisseurs à 100%	η_{100}	0.87	Détermination Expérimentale

Tableau 0-4 : Valeurs de paramètres de conception supplémentaires

Paramètres contrôle		Valeurs paramètres	Détermination
Délai stand-by	$delai_{SB}$	1200 s	Données constructeurs
Température nominale	T_{nom}	55°C	Données constructeurs
Pression nominale	P_{nom}	13 bars	Données constructeurs
Débit de circulation anodique	\dot{m}_{RECO}	5 L.min ⁻¹	Données constructeurs
Débit de circulation cathodique	\dot{m}_{RECH}	5 L.min ⁻¹	Données constructeurs
Débit de circulation froid	\dot{m}_{COOL}	5 L.min ⁻¹	Données constructeurs
Débit d'air délivré par les ventilateurs	\dot{m}_{FANS}	5200 m ³ .h ⁻¹	Données constructeurs
Niveaux de déclenchement des séparateurs	L_{sep_bas} et L_{sep_haut}	0.05 m et 0.09 m	Estimation expérimentale

Tableau 0-5 : Valeurs des paramètres de contrôle

Paramètres physico-chimiques		Valeurs paramètres
Masse molaire de l'eau	M_i	0.018 kg.mol ⁻¹
Masse molaire de l'oxygène	M_i	0.032 kg.mol ⁻¹
Masse molaire de l'hydrogène	M_i	0.002 kg.mol ⁻¹
Capacité thermique de l'eau liquide	Cp_i	4200 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité thermique de l'eau vapeur	Cp_i	1410 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité thermique de l'oxygène	Cp_i	920 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité thermique de l'hydrogène	Cp_i	10140 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité thermique du caloporteur froid	Cp_i	4200 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Masse volumique de l'eau liquide	ρ_i	1000 kg.m ⁻³
Constante de Faraday	F	96500 C.mol ⁻¹
Constante des gaz parfait	R	8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Constante d'apesanteur	g	10 m.s ⁻²
Tension thermoneutre	E_{tn}	1.48 V
Pression atmosphérique	P_{atm}	100000 Pa
Pression réservoir d'eau	P_{res}	150000 Pa

Tableau 0-6 : Valeurs de paramètres physico-chimiques

Glossaire

Paramètres physico-chimiques

ΔrH	Enthalpie de la réaction de dissociation de l'eau (J.mol ⁻¹)
ΔrG	Enthalpie libre de la réaction de dissociation de l'eau (J.mol ⁻¹)
ΔrS	Entropie de la réaction de dissociation de l'eau (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
ΔrC_p	Chaleur standard de réaction (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
ΔH_{ads}	Enthalpie de la réaction d'adsorption de l'eau (J.mol ⁻¹)
E_{tn}	Tension thermoneutre (V)
F	Constante de Faraday (C.mol ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
g	Constante d'apesanteur (m.s ⁻²)
Cp_i	Capacité thermique molaire de l'espèce i (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i (kg.m ⁻³)
M_i	Masse molaire de l'espèce i (kg.mol ⁻¹)

Paramètres du modèle

N_{cell}	Nombre de cellule
N_{stack}	Nombre de stack
J_k	Densité de courant d'échange à l'électrode k (A.cm ⁻²)
J_k^0	Densité de courant d'échange standard à l'électrode k (A.cm ⁻²)
Ea_k	Energie d'activation de la demi-réaction se produisant à l'électrode k (J.mol ⁻¹)
α_k	Coefficient de transfert de charge à l'électrode k
$\eta_{faraday}$	Rendement de Faraday

D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i ($m^2.s^{-1}$)
H_i	Constante de Henry de l'espèce i ($m^3.Pa.mol^{-1}$)
η_{eos}	Coefficient d'électroosmose
λ	Coefficient d'humidité de la membrane
L_{PEM}	Epaisseur de la membrane (m)
A_{PEM}	Aire de la membrane (m^2)
A_{SEPO}	Section du séparateur oxygène (m^2)
A_{SEPH}	Section du séparateur hydrogène (m^2)
V_{SEPO}	Volume du séparateur oxygène (m^3)
V_{SEPH}	Volume du séparateur hydrogène (m^3)
V_{DRY}	Volume de l'unité de purification (m^3)
R_{RES}	Résistance fluidique de la vanne réservoir ($Pa.s.m^{-3}$)
R_{valve_sep}	Résistance fluidique de la vanne séparateur ($Pa.s.m^{-3}$)
R_{valve_stack}	Résistance fluidique de la vanne de pressurisation stack ($Pa.s.m^{-3}$)
$R_{valve_systeme}$	Résistance fluidique de la vanne de pressurisation système ($Pa.s.m^{-3}$)
C_{stack}	Capacité thermique du stack ($J.K^{-1}$)
C_{SEPO}	Capacité thermique du séparateur oxygène ($J.K^{-1}$)
C_{SEPH}	Capacité thermique du séparateur hydrogène ($J.K^{-1}$)
C_{RECO}	Capacité thermique du circuit de recirculation anodique ($J.K^{-1}$)
C_{RECH}	Capacité thermique du circuit de recirculation cathodique ($J.K^{-1}$)
C_{COOL}	Capacité thermique du circuit de refroidissement ($J.K^{-1}$)
C_{COLD}	Capacité thermique de la réserve de froid ($J.K^{-1}$)
C_{DRY}	Capacité thermique de l'unité de purification ($J.K^{-1}$)
C_{ENC}	Capacité thermique de l'enceinte de conditionnement du système ($J.K^{-1}$)
R_{th_stack}	Résistance thermique du stack ($K.W^{-1}$)
$R_{cond_sep_ano}$	Résistance thermique du séparateur oxygène ($K.W^{-1}$)
$R_{cond_sep_cat}$	Résistance thermique du séparateur hydrogène ($K.W^{-1}$)
$R_{cond_recir_ano}$	Résistance thermique du circuit de recirculation anodique ($K.W^{-1}$)
$R_{cond_recir_cat}$	Résistance thermique du circuit de recirculation cathodique ($K.W^{-1}$)
R_{cond_dry}	Résistance thermique de l'unité de purification ($K.W^{-1}$)
R_{cond_enc}	Résistance thermique de l'enceinte de conditionnement du système ($K.W^{-1}$)
P_{PLC}	Puissance consommée par le PLC et les capteurs (W)
P_{stack_fans}	Puissance consommée par les ventilateurs stack (W)
P_{system_fans}	Puissance consommée par les ventilateurs système (W)
P_{pump_ano}	Puissance consommée par la pompe de circulation anodique (W)
P_{pump_cat}	Puissance consommée par la pompe de circulation cathodique (W)
P_{pump_cool}	Puissance consommée par la pompe froid (W)
P_{conv}	Puissance consommée par le convertisseur à vide (W)

P_{nom}	Puissance nominale du convertisseur (W)
η_{10}	Efficacité du convertisseur à 10% de sa puissance nominale (%)
η_{100}	Efficacité du convertisseur à sa puissance nominale (%)
\dot{m}_{RECO}	Débit massique de circulation anodique ($m^3.s^{-1}$)
\dot{m}_{RECH}	Débit massique de circulation cathodique ($m^3.s^{-1}$)
\dot{m}_{COOL}	Débit massique de circulation du caloporteur froid ($m^3.s^{-1}$)
\dot{m}_{FANS}	Débit massique fourni par les ventilateurs ($m^3.s^{-1}$)
T_{nom}	Température nominale de fonctionnement (K)
P_{nom}	Pression nominale de fonctionnement (Pa)
L_{sep_bas}	Niveau de déclenchement bas (m)
L_{sep_haut}	Niveau de déclenchement haut (m)

Désignation des variables

E	Tension (V)
I	Intensité du courant (A)
q	Charge électrique (C)
J	Densité du courant ($A.m^{-2}$)
P	Pression (Pa)
\dot{m}	Débit massique ($kg.s^{-1}$)
T	Température (K)
\dot{Q}	Flux de chaleur (W)
\dot{H}	Flux d'enthalpie (W)
A	Affinité chimique ($J.mol^{-1}$)
μ	Potentiel chimique ($J.mol^{-1}$)
ξ	Vitesse de réaction ($mol.s^{-1}$)
\dot{n}	Débit molaire ($mol.s^{-1}$)

Variables du modèle

P_i	Pression partielle de l'espèce i (Pa)
\dot{m}_i	Débit massique de l'espèce i ($kg.s^{-1}$)
m_i	Quantité de matière de l'espèce i (kg)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
μ_i^0	Potentiel chimique standard de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
μ_i^*	Potentiel électrochimique de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
\dot{n}_i	Débit molaire de l'espèce i ($mol.s^{-1}$)
n_i	Quantité de matière de l'espèce i (mol)
H_i^{in}	Enthalpie molaire de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
a_i	Activité chimique de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
ϕ_i	Energie potentielle électrique de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
x_i	Fraction massique de l'espèce i

ν_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i
z_i	Charge électrique de l'espèce i
E_{cell}	Tension de cellule (V)
E_{rev}^0	Potentiel standard (V)
E_{rev}	Potentiel réversible (V)
$E_{\text{act,ano}}$	Surintensités d'activation anodique (V)
$E_{\text{act,cat}}$	Surintensités d'activation cathodique (V)
E_{ohm}	Surintensités ohmiques (V)
E_{diff}	Surintensités de diffusion
σ_{PEM}	Conductivité de la membrane (S.m^{-1})
\dot{n}_{eos}	Flux d'électroosmose (mol.s^{-1})
C_{PE}	Concentration des produits de la réaction à proximité de l'électrode (mol.m^{-3})
C_{PS}	Concentration des produits de la réaction au sein des couches de diffusion (mol.m^{-3})
C_{RE}	Concentration des réactifs de la réaction à proximité de l'électrode (mol.m^{-3})
C_{RS}	Concentration des réactifs de la réaction au sein des couches de diffusion (mol.m^{-3})
P_s	Puissance de sortie du convertisseur (W)
P_{conv}	Puissance perdue au sein du convertisseur (W)
P_{stack}	Puissance du stack (W)
η_{conv}	Efficacité du convertisseur (%)
α	Coefficient de transformation de convertisseur
I_{lim}	Courant limite de diffusion
We	Travail électrique

Variables index	Variables nature
IN	Input electrical variables
CELL/STACK	Cell/Stack electrical variables
TANK	Water tank variables
ANO	Anode side variables
CAT	Cathode side variables
SEPO	Oxygen separator water variables
SEPH	Hydrogen separator water variables
OXYG	Oxygen separator gas variables
HYDR	Hydrogen separator gas variables
SEPV	Separators valve variables
RECO	Anode side recirculation circuit variables
RECH	Cathode side recirculation circuit variables
SPVA	Stack pressure valve variables
PURI	Purification system variables
PCVA	Pressure control valve variables
EXHA	Exhaust valve variables
SAFE	Safe valve variables
OUTH	Hydrogen output variables
OUTO	Oxygen output variables
ENCL	Enclosure variables
COOL	Cooling circuit circuit variables
COLD	Cold tank variables
EXCH	Heat exchanger variables

Tableau 0-7 : Glossaire des variables utilisées au sein des modèles Bond Graph

Annexes du Chapitre 3

Modèle Bond Graph du stockage tampon et dimensionnement

Le stockage tampon considéré au sein des simulations est un stockage pression. Le gaz en sortie d'électrolyse est considéré comme étant de l'hydrogène pur. Le modèle Bond Graph ainsi développé est exposé au sein de la Figure 0-10.

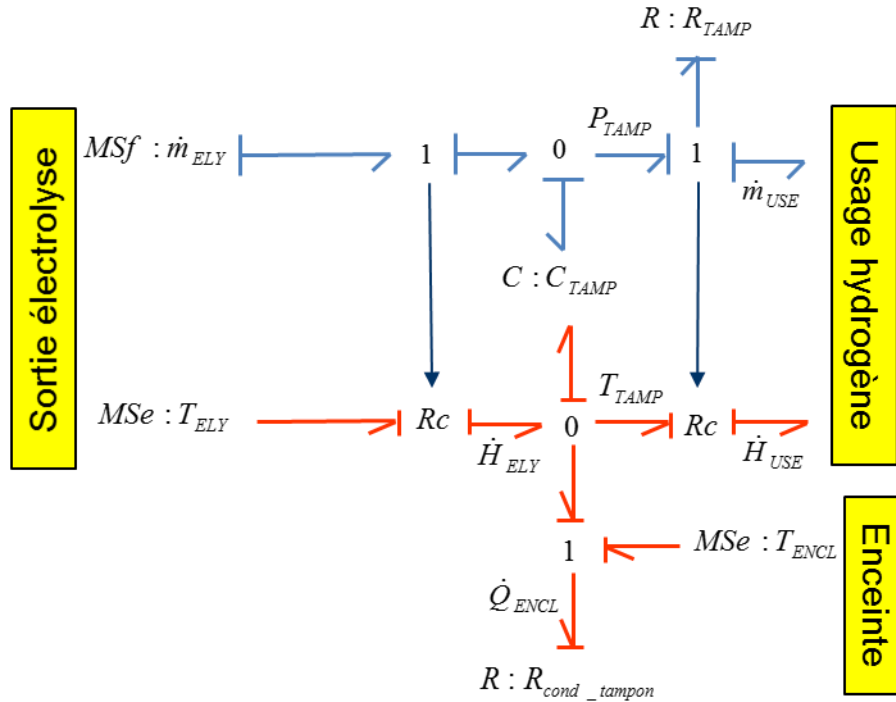


Figure 0-10 : Modèle bond Graph du stockage tampon intégré au sein des simulations

Etant donné le niveau de pression considéré (pression de consigne égale à 8 bars), dans ces conditions, l'hydrogène est considéré comme un gaz parfait. Ainsi l'équation (185) est déduite des équations constitutives de la jonction « 0 » fluide et de l'élément capacitif C_{TAMP} de la partie fluide du modèle Bond Graph.

$$P_{TAMP} = \int \frac{R \cdot T_{TAMP}}{M_{H_2} \cdot V_{TAMP}} (\dot{m}_{ELY} - \dot{m}_{USE}) dt \quad (185)$$

Avec V_{TAMP} le volume du stockage tampon, R_{TAMP} sa résistance pneumatique dont la valeur est parfaitement contrôlée afin de fournir le débit de soutirage de l'hydrogène \dot{m}_{USE} , P_{TAMP} la pression du stockage tampon, et \dot{m}_{ELY} le débit massique provenant du système d'électrolyse et donné par le modèle du déverseur. La température du stockage tampon est donnée par la partie thermique du modèle BG. Le bilan thermique exprimé au sein de l'équation (186) est déduit des équations constitutives de la jonction "0", de l'élément capacitif C, de l'élément résistif R et de l'élément de couplage thermofluidique Rc.

$$T_{TAMP} = \frac{1}{C_{TAMP}} \int \left(\dot{m}_{ELY} \cdot C_{p_{H_2}} \cdot T_{ELY} - \dot{m}_{USE} \cdot C_{p_{H_2}} \cdot T_{TAMP} - \frac{T_{TAMP} - T_{ENCL}}{R_{cond_tampon}} \right) dt \quad (186)$$

Avec C_{TAMP} la capacité thermique du stockage tampon, R_{cond_tampon} sa résistance thermique, et T_{ENCL} la température de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse donnée par le modèle thermique de cette enceinte.

Les valeurs retenues pour les différents paramètres de ce modèle sont exposées au sein du Tableau 0-8.

Volume (L)	200
Capacité thermique (J.K⁻¹)	5000
Resistance thermique (W.K⁻¹)	0.1

Tableau 0-8 : Paramètres du stockage tampon

Résultats de simulation supplémentaires à la semaine

Profil Sollicitation	Profil Température	Température nominale (K)	Moyenne H2 dans O2 (%)	Maximum H2 dans O2 (%)	Moyenne O2 dans H2 (%)	Maximum O2 dans H2 (%)	H2O Adsorbée (kg)
Créneaux	Février	318.15	0.43%	2.30%	0.04%	0.07%	21.81
		328.15 (REF)	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%	23.27
		338.15	0.53%	2.54%	0.04%	0.07%	23.82
		348.15	0.53%	2.54%	0.04%	0.07%	23.82
	Août	318.15	0.51%	2.75%	0.04%	0.08%	23.56
		328.15 (REF)	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%	24.30
		338.15	0.66%	3.11%	0.04%	0.09%	25.80
		348.15	0.68%	3.52%	0.05%	0.09%	26.55
Solaire	Février	318.15	1.07%	2.07%	0.05%	0.23%	6.22
		328.15 (REF)	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
		338.15	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
		348.15	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
	Août	318.15	1.23%	2.84%	0.04%	0.22%	7.51
		328.15 (REF)	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%	7.98
		338.15	1.44%	3.06%	0.04%	0.26%	8.27
		348.15	1.41%	3.06%	0.04%	0.26%	8.30

Tableau 0-9 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différentes températures nominales

Profil Sollicitation	Profil Température	Température nominale (K)	Moyenne H2 dans O2 (%)	Maximum H2 dans O2 (%)	Moyenne O2 dans H2 (%)	Maximum O2 dans H2 (%)	H2O Adsorbée (kg)
Créneaux	Février	318.15	0.43%	2.30%	0.04%	0.07%	21.81
		328.15 (REF)	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%	23.27
		338.15	0.53%	2.54%	0.04%	0.07%	23.82
		348.15	0.53%	2.54%	0.04%	0.07%	23.82
	Août	318.15	0.51%	2.75%	0.04%	0.08%	23.56
		328.15 (REF)	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%	24.30
		338.15	0.66%	3.11%	0.04%	0.09%	25.80
		348.15	0.68%	3.52%	0.05%	0.09%	26.55
Solaire	Février	318.15	1.07%	2.07%	0.05%	0.23%	6.22
		328.15 (REF)	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
		338.15	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
		348.15	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%	6.47
	Août	318.15	1.23%	2.84%	0.04%	0.22%	7.51
		328.15 (REF)	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%	7.98
		338.15	1.44%	3.06%	0.04%	0.26%	8.27
		348.15	1.41%	3.06%	0.04%	0.26%	8.30

Tableau 0-10 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différents débit de circulation

Profil Sollicitation	Profil Température	Volume circuit gaz (L)	Quantité d'eau adsorbée (kg)	Moyenne H2 dans O2 (%)	Maximum H2 dans O2 (%)	Moyenne O2 dans H2 (%)	Maximum O2 dans H2 (%)
Créneaux	Février	10	23.11	0.51%	2.63%	0.04%	0.08%
		20	23.17	0.53%	3.02%	0.04%	0.08%
		30	23.23	0.50%	2.42%	0.04%	0.08%
		40 (REF)	23.27	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%
	Août	10	24.12	0.58%	2.87%	0.04%	0.08%
		20	24.19	0.61%	3.28%	0.04%	0.08%
		30	24.26	0.60%	3.04%	0.04%	0.08%
		40 (REF)	24.30	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%
Solaire	Février	10	6.26	1.13%	2.20%	0.06%	0.22%
		20	6.34	1.12%	2.03%	0.06%	0.22%
		30	6.41	1.14%	2.06%	0.06%	0.23%
		40 (REF)	6.47	1.10%	2.05%	0.06%	0.23%
	Août	10	7.74	1.35%	2.40%	0.04%	0.14%
		20	7.81	1.37%	2.50%	0.04%	0.23%
		30	7.91	1.34%	2.57%	0.04%	0.13%
		40 (REF)	7.98	1.38%	2.71%	0.04%	0.13%

Tableau 0-11 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différents volumes des circuits gaz

Profil Sollicitation	Profil Température	Stockage Tampon	Quantité d'eau adsorbée (kg)	Moyenne H2 dans O2 (%)	Maximum H2 dans O2 (%)	Moyenne O2 dans H2 (%)	Maximum O2 dans H2 (%)
Créneaux	Février	Sans (REF)	23.27	0.50%	2.50%	0.04%	0.08%
		TOR	24.47	0.53%	2.80%	0.04%	0.08%
		PID	50.14	0.18%	1.33%	0.04%	0.12%
	Août	Sans (REF)	24.30	0.62%	3.16%	0.04%	0.08%
		TOR	25.28	0.58%	3.06%	0.04%	0.09%
		PID	52.32	0.21%	1.59%	0.04%	0.15%

Tableau 0-12 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz selon le stockage tampon d'hydrogène implémenté

Profil Sollicitation	Profil Température	Durée Stand-By (min)	Capacité stockage tampon (kWh)	Puissance charge stockage tampon (kW)	Puissance décharge stockage tampon (kW)	Energie Finale stockage tampon (kWh)
Solaire	Février	10	18.25	5.87	-3.43	18.25
		20 (REF)	18.10	6.48	-3.43	18.10
		30	17.90	7.59	-3.60	17.90
		60	17.55	8.54	-3.26	17.47
	Août	10	34.69	7.84	-3.36	34.67
		20 (REF)	34.52	8.53	-3.36	34.52
		30	34.36	8.62	-3.37	34.35
		60	33.88	10.15	-3.37	33.87

Tableau 0-13 : Indicateurs relatifs au dimensionnement du tampon électrique pour différentes durées de stand-by

Profil Sollicitation	Profil Température	Epaisseur Membrane (inches)	Capacité stockage tampon (kWh)	Puissance charge stockage tampon (kW)	Puissance décharge stockage tampon (kW)	Energie Finale stockage tampon (kWh)
Solaire	Février	5	18.22	6.48	-5.23	18.22
		7 (REF)	18.10	6.48	-3.43	18.10
		10	18.05	6.48	-3.40	18.05
	Août	5	34.69	8.53	-5.42	34.68
		7 (REF)	34.52	8.53	-3.36	34.52
		10	34.40	8.53	-2.96	34.39

Tableau 0-14 : Indicateurs relatifs au tampon électrique pour différentes épaisseurs de membrane

Résultats de simulations supplémentaires à l'année

Profil Sollicitation	Energie non utilisée (kWh)	Puissance charge stockage tampon (kW)	Puissance décharge stockage tampon (kW)
Ref	1897.94	15.72	-11.06
Configuration 1	1897.98	15.72	-11.06
Configuration 2	1900.03	15.72	-6.88
Configuration 3	1892.39	16.11	-4.30

Tableau 0-15 : Dimensionnement du stockage tampon pour les différentes configurations simulées

Annexe du Chapitre 4

Pourquoi les Bond Graphs pour la surveillance ?

La démarche systématique de conception de système de surveillance est basée sur les propriétés causales, structurelles et comportementales du bond graph. Sur la Figure 0-11 sont indiquées les différentes étapes pour la conception du système de surveillance. On distingue deux phases : une phase hors ligne qui permet, avant conception industrielle, de générer les algorithmes de surveillance sur la base du modèle bond graph. Un placement de capteur peut être proposé pour satisfaire le cahier des charges. D'autre part grâce à l'aspect graphique du modèle, des éléments bond graphs peuvent être rajoutés pour améliorer la précision des modèles obtenus. Une fois les indicateurs de fautes (RRAs) obtenus, les algorithmes peuvent être implémentés pour la surveillance en ligne.

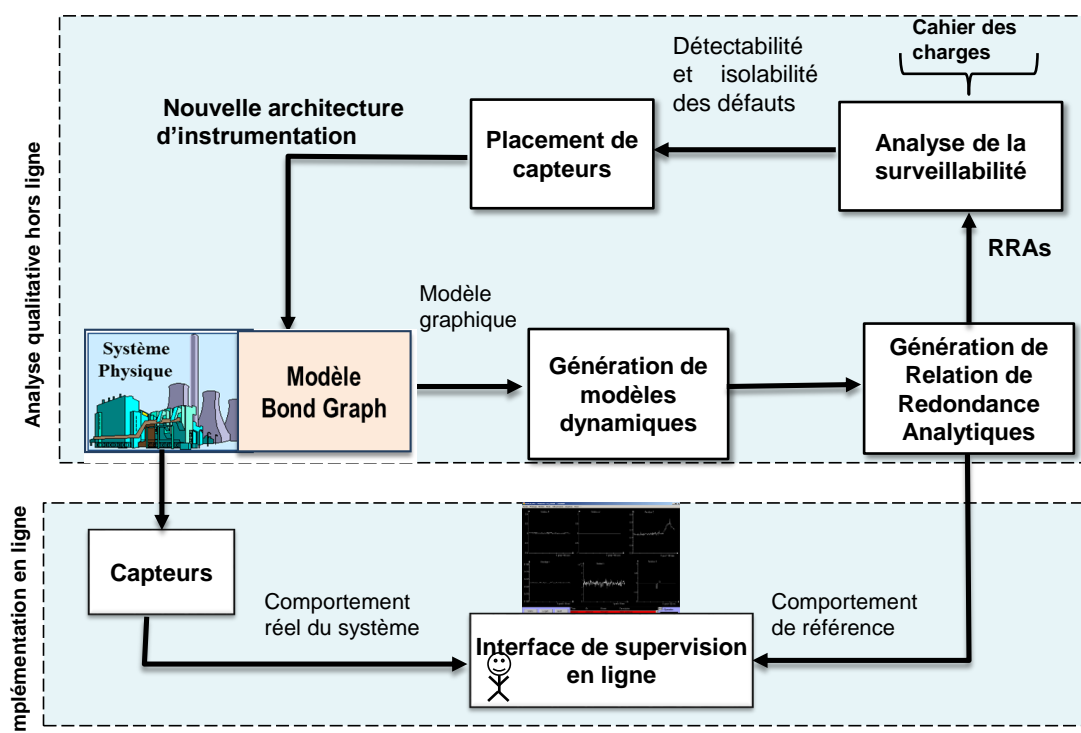


Figure 0-11 : Conception intégrée du système de surveillance par bond graph

L'outil bond graph a été initialement utilisé pour la modélisation des systèmes physiques. L'idée d'utiliser une seule représentation (le bond graph) pour la modélisation, l'analyse et la synthèse des lois de commande en exploitant la causalité est récente. Au regard des travaux existant sur ce thème, la contribution de la présente démarche se situe à plusieurs niveaux. La démarche est une approche complète pour la conception intégrée d'un système de supervision allant de la modélisation à la génération des algorithmes formels de surveillance à partir non pas des équations mathématiques mais du procédé physique à surveiller. La démarche est générique et flexible et n'utilise qu'une seule représentation.

Grâce aux aspects graphiques et les propriétés structurelles et causales du bond graph, les modèles ainsi que les RRAs peuvent être générées sous forme symbolique et donc adaptées à une implémentation informatique en utilisant des logiciels dédiés [190].

Le modèle est basé sur l'approche énergétique, ce qui signifie que l'architecture (topologique, physique et instrumental) est affichée par le graphe. Grâce à l'aspect modulaire et fonctionnel du bond graphe, les RRAs sont systématiquement associées aux défauts (capteurs, actionneurs et physiques) qui peuvent affecter le système.

L'algorithme de génération des RRAs à partir du modèle bond graph n'est pas seulement limité à des formes particulières du modèle (polynomiale pour la théorie de l'élimination ou linéaire pour la méthode par projection dans le cas de l'espace de parité) mais aussi à des modèles donnés sous forme empiriques.

Toutefois, certains inconvénients peuvent être cités : les propriétés sont structurelles, elles doivent alors être vérifiées numériquement, les modèles sont à paramètres localisées.

Propriétés structurelles d'observabilité et commandabilité

Un modèle bond graph est structurellement commandable en état si et seulement si les deux conditions suivantes sont respectées : (i) Sur le modèle bond graph en causalité intégrale (BGI), il existe un chemin causal entre tous les éléments dynamiques I et C en causalité intégrale et une source de commande MSe ou MSf (cette condition est équivalente à la condition d'atteignabilité), (ii) Tous les éléments dynamiques I et C admettent une causalité dérivée sur le modèle bond graph BGD. Si des éléments dynamiques I ou C restent en causalité intégrale, la dualisation de sources de commande MSe ou MSf doit permettre de les mettre en causalité dérivée (étude du rang bond graph de la matrice de commandabilité $[A \ B]$ de l'équation d'état.

Un modèle bond graph est structurellement observable en état si et seulement si les conditions suivantes sont respectées : (i) Sur le modèle bond graph BGI, il existe un chemin causal entre tous les éléments dynamiques I et C en causalité intégrale et un détecteur De ou Df (conditions d'atteignabilité), (ii) Tous les éléments dynamiques I et C admettent une causalité dérivée sur le modèle bond graph BGD. Si des éléments dynamiques I ou C restent en causalité intégrale, la dualisation de détecteurs De ou Df doit permettre de les mettre en causalité dérivée (étude du rang bond graph de la matrice d'observabilité $[A \ C]$ de l'équation d'état. Une conséquence pratique est que si tous les éléments I et C admettent une causalité dérivée, il suffit d'un actionneur (resp. un capteur) pour que le modèle soit commandable (resp. observable), et cet actionneur (resp. capteur) peut être placé n'importe où. Seules des considérations technologiques sont ici à prendre en compte pour le positionnement de ces composants.

Informatisation des propriétés structurelles

Grâce à son aspect graphique, le modèle bond graph est bien adapté pour l'informatisation de l'analyse des propriétés structurelles. A titre d'illustration considérons une partie du système global de l'électrolyseur constituée du circuit de recirculation d'eau côté anode de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement. Le modèle Bond Graph est donné Figure 0-12.

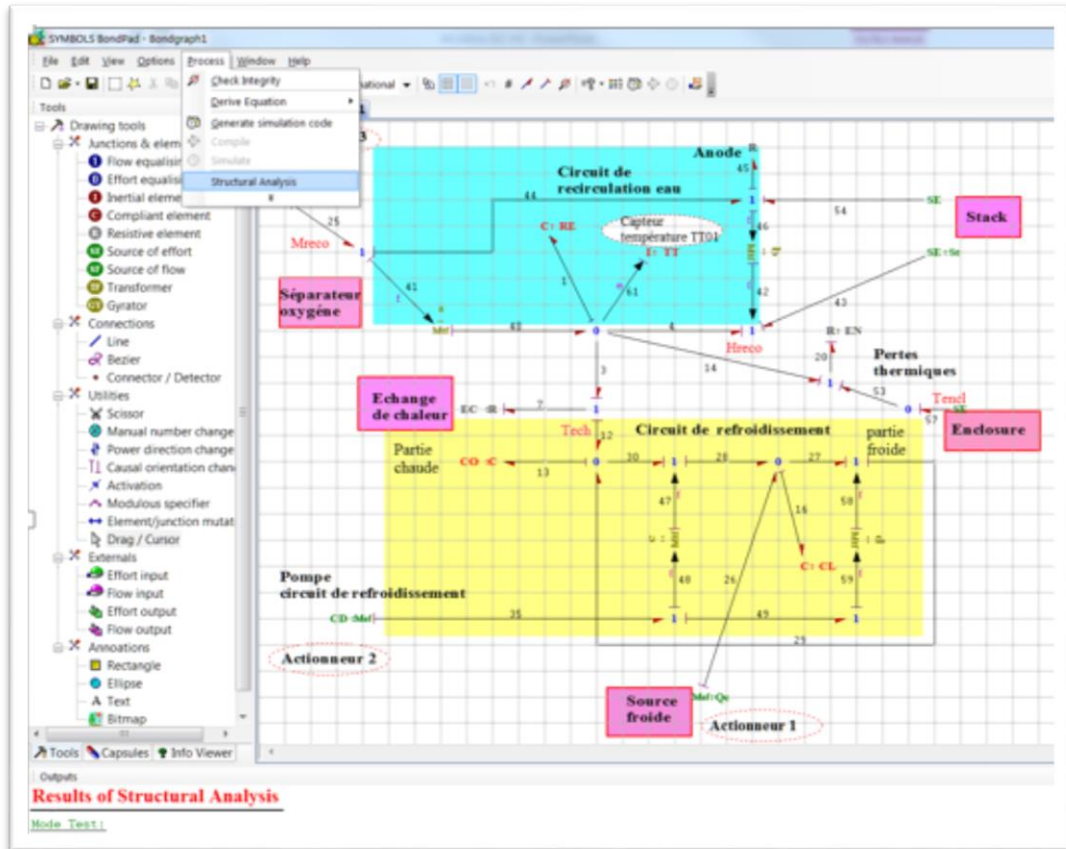


Figure 0-12 ; Informatisation des procédures d'analyse du modèle BG en utilisant le logiciel Symbols Shakti©

Il est aisé d'utiliser les propriétés ci-dessus pour déterminer les conditions d'observabilité et commandabilité. Toutefois, le modèle bond graph étant couplé donc non linéaire, nous pouvons simplifier cette analyse en tenant compte de quelques hypothèses fixées plus haut pour la modélisation. La partie hydraulique de recirculation d'eau à une dynamique fixe, le débit fourni par la pompe est le même sur le circuit de recirculation. Seule la partie thermique est alors modélisée. Le modèle BG a été introduit graphiquement sur le logiciel Symbols Shakti© [190].

Ce modèle (Figure 0-13) représente uniquement la dynamique des phénomènes thermiques. Tous les liens sont numérotés et sont associés à une paire de variables Température-flux d'enthalpie $(T - \dot{H})$ ou la paire Température-flux thermique $(T - \dot{Q})$ selon que l'échange thermique se fait par convection (flux thermique véhiculé par le fluide) ou par conduction respectivement (cas de l'échangeur de chaleur). Les demi-flèche représentent bien l'échange de puissance alors que les flèches indiquent le lien d'information pour moduler par exemple les transformateurs par un signal d'information.

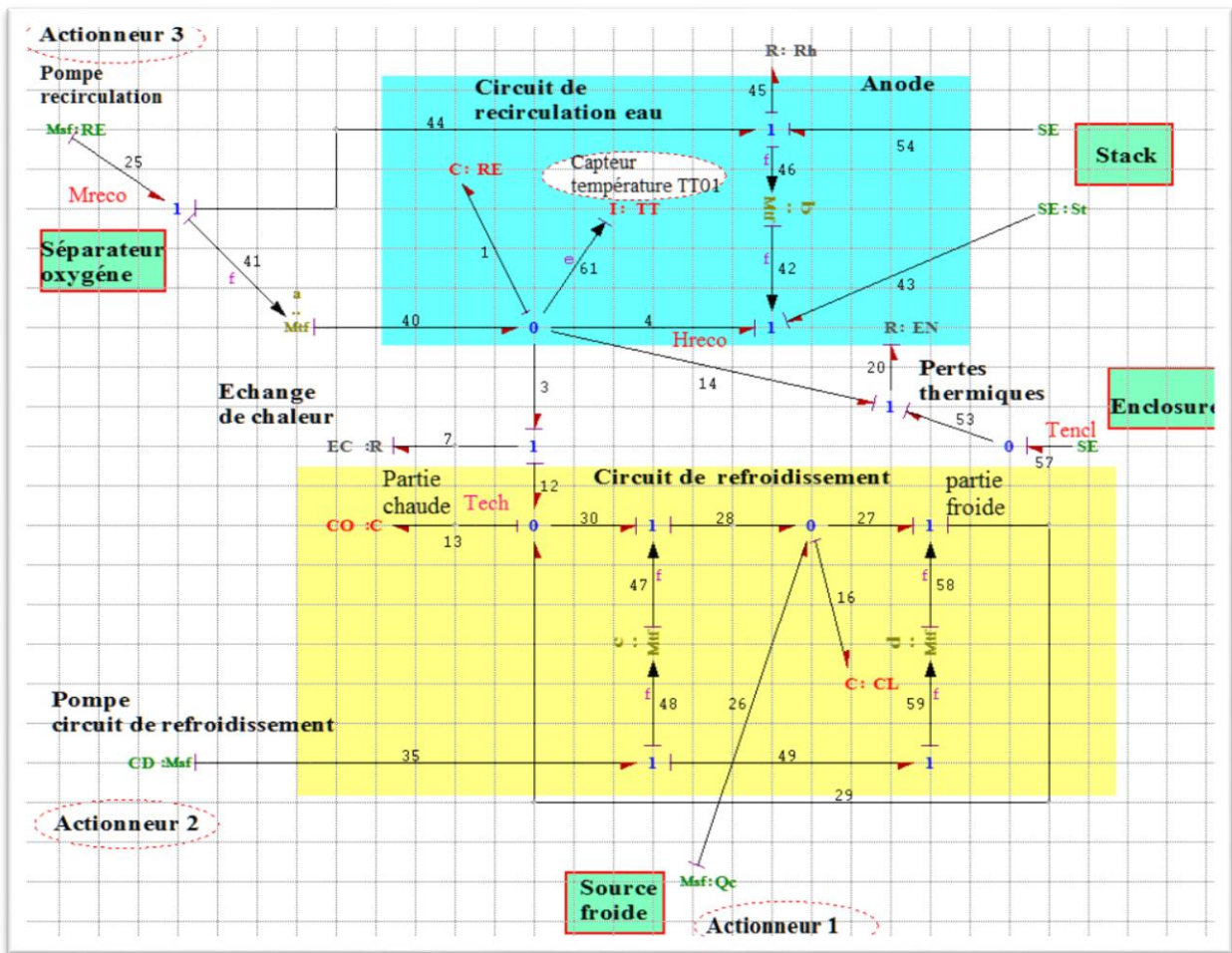


Figure 0-13 : Modèle Bond Graph sur le logiciel Symbols Shakti © du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement

Le couplage entre le flux massique et enthalpique (représenté sur le BG par la résistance dite de couplage RC) est introduit sur le logiciel (pour des considérations informations et de facilité de calcul) par un transformateur modulé : $\begin{matrix} f_1 \\ e_1 \end{matrix} \rightarrow \underset{C_p.T}{MTf} \rightarrow \begin{matrix} f_2 \\ e_2 \end{matrix}$. Par rapport à un transformateur liant

les efforts et les flux des puissances entrée et sortie, ce transformateur est décrit par les relations entre les flux i.e les flux enthalpiques \dot{H} et massiques \dot{m} . Les relations constitutives sont alors :

$$f_2 = f_1 \cdot c_p \cdot T, \quad e_2 = 0$$

où : $f_1 \equiv \dot{m}$ et $f_2 \equiv \dot{H}$

T et c_p représentent respectivement la température d'entrée et la capacité thermique spécifique à pression. A titre d'exemple, sur le modèle BG de la Figure 0-13 nous avons :

$$f_{40} = \dot{H}_{40} = f_{41} \cdot a = f_{41} c_p T_{41} = \dot{m}_{41} \cdot c_p T_{41}$$

a est le module du transformateur. Les valeurs des modules des transformateurs sont

$$a = c_p T_{25}, \quad b = c_p T_1, \quad c = c_p T_{35}, \quad d = c_p T_{16}.$$

T_{35} température du circuit de refroidissement (partie chaude)

T_{16} température du circuit de refroidissement (partie froide)

T_{25} température du circuit de recirculation d'eau

Les sources pilotées (actionneurs) sont représentées par des sources modulées. On a considéré dans notre cas le flux massique fourni par la pompe de recirculation d'eau SF_{25} , le débit fourni par la pompe du circuit de refroidissement SF_{35} et enfin le débit thermique de la source froide SF_{26} . La source SE_{57} (température extérieure) est considérée comme perturbation et non une source pilotée.

L'ordre du sous-système analysé est égal au nombre d'éléments dynamique mis en causalité intégrale. Ils ont au nombre de trois, il s'agit des éléments capacitifs portés par les liens 1, 13 et 16. Les variables d'état sont Q_1, Q_{16} et Q_{13} et représentent la quantité d'énergie thermique (charge thermique en Joule) notée Q, stockée par le circuit côté anode, les parties chaude et froide du circuit de refroidissement respectivement.

L'équation d'état du sous-système peut être déduite aisément à partir du bond graph ou générée par le logiciel Symbols Shakti © (Figure 0-14). Les résultats d'analyse structurelle du modèle BG ci-dessus sont donnés par la Figure 0-15.

$$\begin{bmatrix} \dot{Q}_{16} \\ \dot{Q}_{13} \\ \dot{Q}_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{K_{13}}{R_7} & \frac{K_1}{R_7} \\ 0 & -\frac{K_{13}}{R_7} & -\frac{K_1}{R_7} - \frac{K_1}{R_{20}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_{16} \\ Q_{13} \\ Q_1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & -d+c & 0 & 0 \\ 0 & d-c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a}-b & -\frac{1}{R_{20}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} SF_{26} \\ SF_{35} \\ SF_{25} \\ SE_{57} \end{bmatrix} = Ax(t) + Bu(t)$$

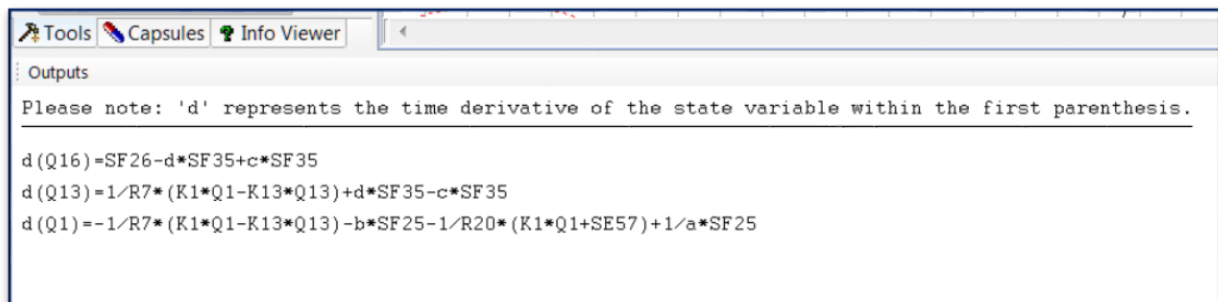


Figure 0-14 : Génération automatique de l'équation d'état par le logiciel Symbols Shakti © du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement

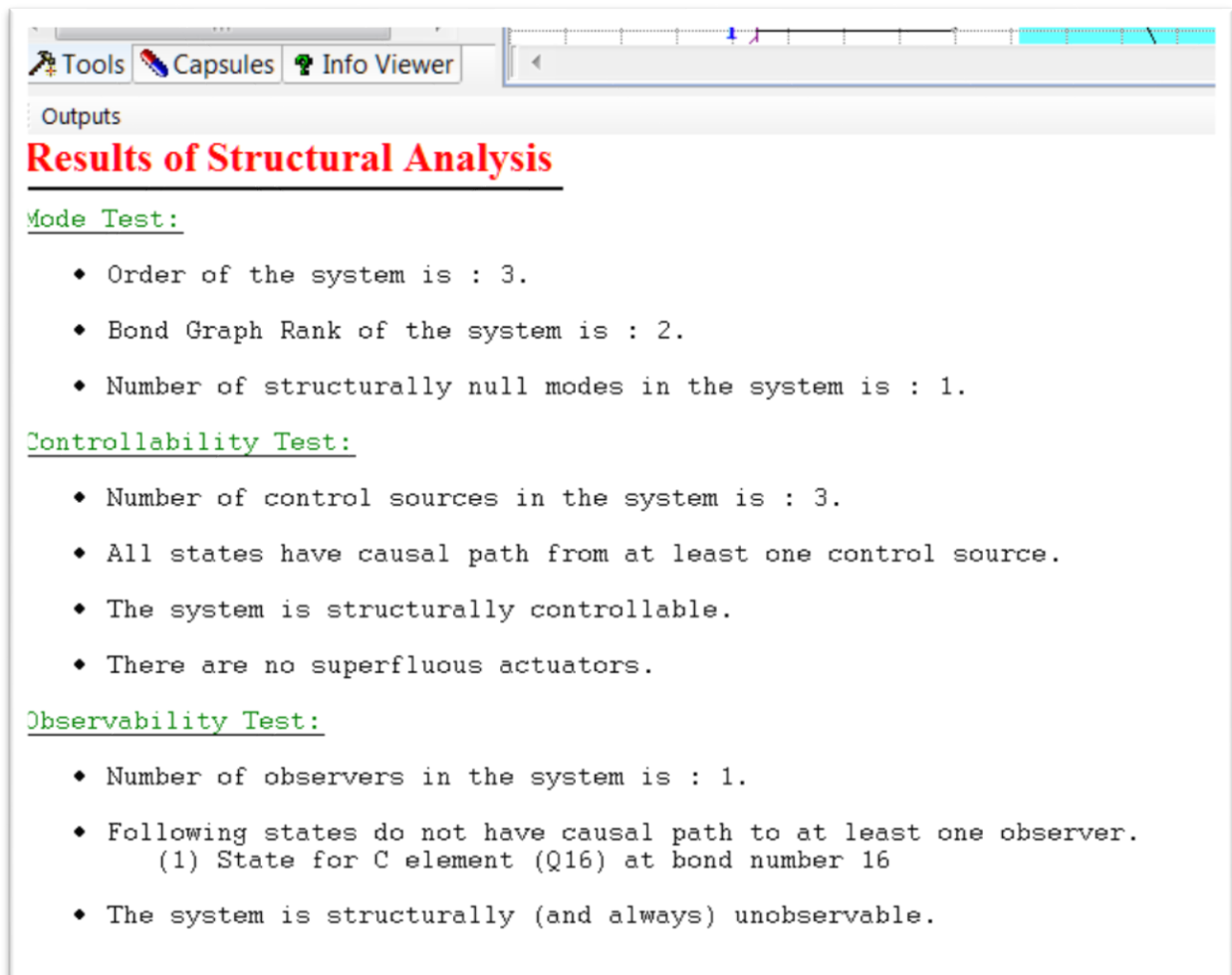


Figure 0-15 : Analyse des propriétés structurelles du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement

Discussion

L'ordre du sous-système analysé est bien de 3 (3 éléments C en causalité intégrale). Le sous-système est contrôlable par l'ensemble des sources pilotées qui sont toutes nécessaires pour la commande des états (par de sources superflus). Le rang bond graph de la matrice d'état A, noté rang-BG(A), associée à un modèle bond graph est donné par la différence entre le nombre n d'éléments I et C en causalité préférentielle initiale intégrale du modèle bond graph noté BGI (3 dans notre cas) et le nombre k d'éléments dynamiques I et C qui restent en causalité intégrale quand on met le modèle BG en causalité dérivée notée BGD (1 dans notre cas). Le rang est donc de 2 (3-1). En effet, quand on passe en causalité dérivée, l'élément C :CL associé à Q_{16} ne peut pas être mis en causalité dérivée sans violer la règle d'affectation de la causalité à la jonction 1 ; il reste en causalité intégrale (Figure 0-16).

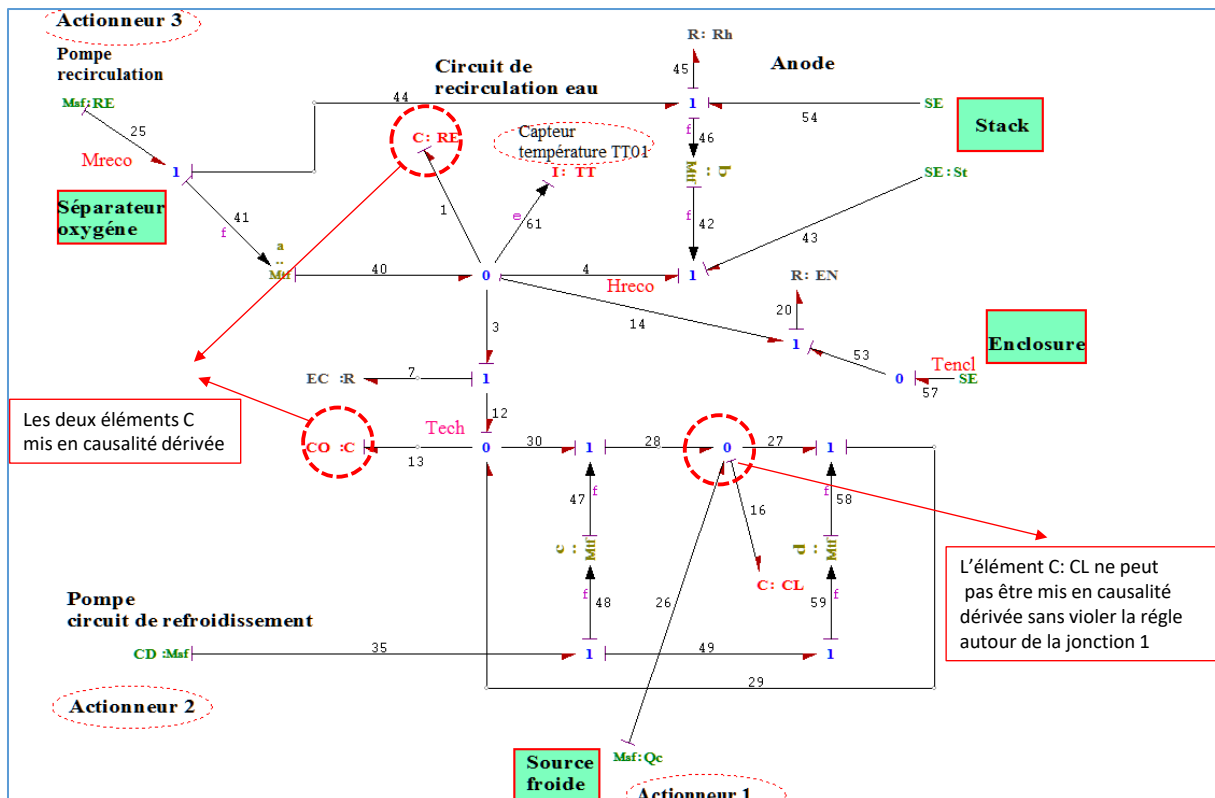


Figure 0-16 : Détermination graphique du rang du système, seule l'élément C :CL reste en causalité intégrale lorsque le BG est mis en causalité dérivée préférentielle

Interprétation physique

La différence entre l'ordre du modèle Bond Graph et le rang du système d'équations différentielles indique le nombre de valeurs propres nulles de la matrice d'état A, c'est-à-dire : une dépendance entre lignes de la matrice d'état ; ou une ligne de zéros (note cas, ligne 1 de la matrice A ce qui correspond à l'intégration pure d'une entrée (notre cas). En effet, la première ligne de la matrice A est nulle. L'équation pour cette ligne est :

$$\begin{cases} \dot{Q}_{16} = SF_{26} + (-d + c)SF_{35} + 0 * SF_{25} + 0 * SE_{57} \\ Q_{16} = \frac{1}{CL} \int (SF_{26} + (-d + c)SF_{35}) dt \end{cases}$$

Notons que SF_{26} , SF_{35} , d et c représentent le flux thermique de la source froide, le débit massique de la pompe de recirculation, le module des transformateurs modulés MTF ($c=d=c_p T$). CL est la capacité thermique globale de la partie froide du circuit de refroidissement. La fonction de transfert est bien un intégrateur pur. Cette dynamique est due à la l'hypothèse simplificatrice posée initialement concernant l'isolation thermique parfaite de ce circuit. En effet, si des pertes thermiques étaient rajoutées par l'introduction d'un élément résistif R, l'équation serait du 1^{er} ordre, l'élément C peut alors être mis en causalité dérivée, le rang serait alors de 3, la première ligne de la amatrice A est alors différente de zéro.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Liste non exhaustive d'usages possibles pour l'hydrogène énergie.....	16
Tableau 1-2 : Différentes corrélations pour le calcul du potentiel réversible.....	38
Tableau 1-3 : Différentes équations pour calculer les surtensions d'activation.....	41
Tableau 1-4 : Différentes équations pour calculer les surtensions ohmiques.....	42
Tableau 1-5 : Différentes équations pour calculer les surtensions de diffusion.....	43
Tableau 1-6 : Traitement des bulles et de leur impact sur la courbe de polarisation.....	44
Tableau 1-7 : Modèles électrochimiques analytiques.....	45
Tableau 1-8 : Résumé des équations des modèles empiriques de courbes de polarisation...	46
Tableau 1-9 : Modèles thermiques de stack.....	52
Tableau 1-10 : Modèles thermiques.....	55
Tableau 1-11 : Modèles de transfert de matière.....	61
Tableau 1-12 : Modèles fluidiques.....	63
Tableau 1-13 : Résumé de l'état de l'art des modèles de systèmes d'électrolyse, partie 1....	64
Tableau 1-14 : Résumé de l'état de l'art des modèles de systèmes d'électrolyse, partie 2....	65
Tableau 2-1 : Variables utilisées en vrai bond graph.....	75
Tableau 2-2 : Variables Bond Graph utilisées pour le développement du modèle.....	76
Tableau 2-3 : Eléments Bond Graph.....	77
Tableau 2-4 : Spécifications techniques du dispositif expérimental pris pour base pour le développement du modèle.....	80
Tableau 2-5 : Paramètres de perméation des gaz utilisés au sein du modèle.....	92
Tableau 2-6 : Variables régulées, boucles de régulation, et composants contrôlés associés au sein du système d'électrolyse PEM modélisé.....	108
Tableau 2-7 : Résultats du processus de calage des paramètres électrochimique à différentes températures.....	109
Tableau 2-8 : Valeurs obtenues pour la densité standard de courant d'échange et l'énergie d'activation pour chaque électrode.....	110
Tableau 2-9 : Valeurs de densités de courant d'échange relevées dans la littérature.....	110
Tableau 2-10 : Données statistiques concernant la comparaison des courbes de polarisation expérimentales et celles issues du modèle pour différentes températures.....	111
Tableau 2-11 : Paramètres électriques du modèle.....	112
Tableau 2-12 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance du système sur un profil nominal.....	113
Tableau 2-13 : Paramètres fluidiques du modèle.....	113
Tableau 2-14 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les variables fluidiques du système sur un profil nominal .	115
Tableau 2-15 : Paramètres thermiques du modèle.....	116
Tableau 2-16 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes températures du système sur un profil nominal.....	117

Tableau 2-17 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les bilans énergétiques du système sur un profil nominal	117
Tableau 2-18 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes variables d'état du système sur un profil intermittent.....	120
Tableau 2-19 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les bilans énergétiques du système sur un profil intermittent.....	121
Tableau 2-20 : Données statistiques concernant la comparaison des données expérimentales et celles issues du modèle pour les pressions et les puissances stacks sur un profil intermittent	123
Tableau 3-1 : Constantes de temps calculées ou évaluées des différentes dynamiques du système	133
Tableau 3-2 : Indicateurs de performance du système	157
Tableau 3-3 : Indicateurs sur le fonctionnement du système	158
Tableau 3-4 : Indicateurs résumant les impacts d'une température moyenne plus élevée .	160
Tableau 3-5 : Vecteurs de variation pour l'axe thermique	161
Tableau 3-6 : Plan de simulation pour l'axe thermique.....	162
Tableau 3-7 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de résistance thermique des stacks	162
Tableau 3-8 : Indicateurs de pureté des gaz pour différentes valeurs de résistance thermique des stacks	164
Tableau 3-9 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de température nominale de fonctionnement	165
Tableau 3-10 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de débit de circulation de l'eau au sein du système	166
Tableau 3-11 : Vecteurs de variation pour l'axe fluide.....	168
Tableau 3-12 : Plan de simulation pour l'axe fluide.....	168
Tableau 3-13 : Indicateurs de performance du système pour différentes valeurs de volumes disponibles pour les gaz au sein du système	169
Tableau 3-14 : Indicateurs de performance du système pour l'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène.....	170
Tableau 3-15 : Indicateurs de fonctionnement du système pour l'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène.....	170
Tableau 3-16 : Vecteurs de variation pour l'axe électrique.....	173
Tableau 3-17 : Plan de simulation pour l'axe électrique.....	174
Tableau 3-18 : Indicateurs relatifs à l'efficacité du système pour différentes durées de stand-by.....	174
Tableau 3-19 : Indicateurs relatifs au fonctionnement du système pour différentes durées de stand-by.....	175
Tableau 3-20 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différentes durées de stand-by.....	176
Tableau 3-21 : Vecteurs de variation pour l'axe perméation des gaz	177

Tableau 3-22 : Plan de simulation l'axe perméation des gaz.....	177
Tableau 3-23 : Indicateurs relatifs à l'efficacité du système pour différentes épaisseurs de membrane	178
Tableau 3-24 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différentes épaisseurs de membrane	179
Tableau 3-25 : Résumé des différentes configurations simulées	182
Tableau 3-26 : Indicateurs liés à l'efficacité des stacks et du système pour une sollicitation de type photovoltaïque sur une année.....	183
Tableau 3-27 : Indicateurs liés au fonctionnement du système pour une sollicitation de type photovoltaïque sur une année	183
Tableau 3-28 : Indicateurs liés à la pureté des gaz pour une sollicitation de type photovoltaïque sur une année.....	184
Tableau 3-29 : Hypothèses économiques et coût de l'hydrogène obtenu.....	186
Tableau 3-30 : Objectifs et complémentarités des différentes approches de modélisation	188
Tableau 4-1 : Matrice de surveillabilité du sous-système circuit de recirculation anodique	202
Tableau 0-1 : Valeurs des paramètres fluidiques du modèle	221
Tableau 0-2 : Valeurs des paramètres électriques du système	222
Tableau 0-3 : Valeurs des paramètres thermiques du modèle.....	222
Tableau 0-4 : Valeurs de paramètres de conception supplémentaires.....	223
Tableau 0-5 : Valeurs des paramètres de contrôle	223
Tableau 0-6 : Valeurs de paramètres physico-chimiques	224
Tableau 0-7 : Glossaire des variables utilisées au sein des modèles Bond Graph.....	228
Tableau 0-8 : Paramètres du stockage tampon	230
Tableau 0-9 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différentes températures nominales	230
Tableau 0-10 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différents débit de circulation.	231
Tableau 0-11 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz pour différents volumes des circuits gaz	231
Tableau 0-12 : Indicateurs relatifs à la pureté des gaz selon le stockage tampon d'hydrogène implémenté	232
Tableau 0-13 : Indicateurs relatifs au dimensionnement du tampon électrique pour différentes durées de stand-by.....	232
Tableau 0-14 : Indicateurs relatifs au tampon électrique pour différentes épaisseurs de membrane	232
Tableau 0-15 : Dimensionnement du stockage tampon pour les différentes configurations simulées.....	232

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Répartition de la production d'hydrogène dans le monde et émissions de gaz à effet de serre liées à la production d'hydrogène (tiré de [22])	16
Figure 1-2 : Transfert d'électrons lors d'une réaction électrochimique [26].....	17
Figure 1-3 : Représentation du triple-contact [26]	18
Figure 1-4 : Schémas de principe de l'électrolyse PEM	19
Figure 1-5 : Schéma décrivant la composition d'une cellule d'électrolyse PEM	20
Figure 1-6 : Evolution du potentiel réversible en fonction de la température.....	23
Figure 1-7 : Décomposition de la courbe de polarisation d'une cellule d'électrolyse PEM à 25°C	24
Figure 1-8 : Schéma entrées-sorties du système thermodynamique stack.....	25
Figure 1-9 : Couplage multiphysiques des différents phénomènes physiques au sein d'un stack d'électrolyse (inspiré de [6])	28
Figure 1-10 : Schéma technologique d'un système d'électrolyse PEM	29
Figure 1-11 : Représentation fonctionnelle du contrôle commande d'un système d'électrolyse PEM	30
Figure 1-12 : Nombre de travaux sur la modélisation de systèmes d'électrolyse publiés année par année depuis 1990.....	34
Figure 1-13 : Classification des modèles électrochimiques	36
Figure 1-14 : Comparaison des différentes corrélations de l'évolution du potentiel réversible en fonction de la température	39
Figure 1-15 : La zone du triple contact et représentation du processus électrochimique à une électrode	39
Figure 1-16 : Modèle électrique (a) et modèle Bond Graph associé (b) d'un convertisseur tel que celui présenté dans [33].....	48
Figure 1-17 : Représentation Energétique Macroscopique d'un convertisseur DC-DC avec son schéma de contrôle tel que celui présenté dans [51].....	48
Figure 1-18 : Courbe de polarisation d'une cellule d'électrolyse PEM à différentes températures (courbes obtenues à partir du dispositif expérimental disponible au CEA et présenté au sein du chapitre 2).	49
Figure 1-19 : Couplage des modèles thermiques et électrochimiques d'un stack d'électrolyse	50
Figure 1-20 : Classification des modèles thermiques.....	50
Figure 1-21 : Entrées et sorties d'un stack d'électrolyse en vue du bilan d'énergie	51
Figure 1-22 : Partie thermique du modèle BG de Rabih d'une pile à combustible PEM réversible [33]	53
Figure 1-23 : Système considéré par Agbli [6].	54
Figure 1-24 : Configuration système étudiée au sein de [40] pour l'optimisation de l'efficacité du stack	54
Figure 1-25: Couplage entre les modèles de transfert de matière et les modèles électrochimiques.....	56

Figure 1-26 : Schéma des différents milieux au sein d'une cellule d'électrolyse PEM	56
Figure 1-27 : Classification des modèles de transfert de matière	58
Figure 1-28 : Décomposition des modèles fluidiques	62
Figure 2-1 : Représentation d'un échange de puissance en Bond Graph	75
Figure 2-2 : Structure d'un modèle Bond Graph	76
Figure 2-3 : Représentation de la causalité en Bond Graph	78
Figure 2-4 : Word Bond Graph du système d'électrolyse PEM considéré	81
Figure 2-5 : Modèle électrochimique d'une cellule d'électrolyse PEM en Bond Graph	83
Figure 2-6 : Modèle thermochimique de la cellule d'électrolyse	87
Figure 2-7 : Modèle global thermo-électrochimique de la cellule d'électrolyse en Bond Graph	87
Figure 2-8: Différents échanges d'énergie entre le stack et son environnement	88
Figure 2-9 : Modèle thermique d'une cellule d'électrolyse PEM en Bond Graph	88
Figure 2-10 : Modèle fluidique de la cellule d'électrolyse en Bond Graph	91
Figure 2-11 : Modèle Bond Graph simplifié de la cellule d'électrolyse PEM	93
Figure 2-12 : Modèle Bond Graph du convertisseur	94
Figure 2-13: Modèle Bond Graph du séparateur oxygène	95
Figure 2-14 : Modèle Bond Graph du séparateur hydrogène	98
Figure 2-15 : Modèle Bond Graph du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement	100
Figure 2-16 : Modèle Bond Graph du circuit de recirculation côté cathode	101
Figure 2-17: Modèle Bond Graph de l'unité de purification	102
Figure 2-18 : Modèle Bond Graph des vannes	104
Figure 2-19 : Modèle Bond Graph de l'enceinte de conditionnement du système d'électrolyse	105
Figure 2-20 : Partie Hardware du modèle de système d'électrolyse PEM implémenté sur Simulink®	106
Figure 2-21 : Schéma global de l'interface de simulation du système d'électrolyse PEM implémenté sur Simulink®	106
Figure 2-22 : Schéma fonctionnel du système de contrôle implémenté au sein du modèle de système d'électrolyse PEM	107
Figure 2-23 : Comparaison entre les courbes de polarisation expérimentales et celles obtenues par le modèle à différentes températures	111
Figure 2-24: Comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues par le modèle pour la puissance consommée par le système sur un profil nominal	112
Figure 2-25 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la pression du système sur un profil nominal	114
Figure 2-26 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour le débit d'hydrogène en sortie du système sur un profil nominal	115
Figure 2-27 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes températures du système sur un profil nominal	117

Figure 2-28 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance électrique du système sur un profil intermittent	119
Figure 2-29 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la pression du système sur un profil intermittent	119
Figure 2-30 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour le débit d'hydrogène en sortie du système sur un profil intermittent	120
Figure 2-31 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour les différentes températures du système sur un profil intermittent	120
Figure 2-32 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la pression du stack 1 sur un profil intermittent.....	121
Figure 2-33 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance consommée par le stack 1 sur un profil intermittent.....	122
Figure 2-34 : Comparaison entre les données expérimentales et celles issues du modèle pour la puissance consommée par le stack 2 sur un profil intermittent.....	122
Figure 3-1 : Pilotage du système d'électrolyse en consigne de production d'hydrogène.....	130
Figure 3-2 : Pilotage du système d'électrolyse en puissance.....	131
Figure 3-3 : Schéma de la boucle de régulation intégrée pour la représentation d'un système piloté en puissance.....	132
Figure 3-4 : Temps de réponse fluide du système pour un échelon de consigne système de 50% à 100% puis de 100% à 50%	134
Figure 3-5 : Evolution de la pression du système en fonction de la consigne de production d'hydrogène en régime permanent	135
Figure 3-6 : Illustration de la problématique liée à la migration de l'eau en cœur de cellule PEM	136
Figure 3-7 : Phénomènes de vidanges et remplissages des séparateurs pour un échelon de consigne stack de 50% à 100%.....	136
Figure 3-8 : Impact de la vidange du séparateur hydrogène sur la pression du système	137
Figure 3-9 : Impact de la vidange du séparateur hydrogène sur le débit d'hydrogène en sortie de système	137
Figure 3-10 : Impact du remplissage du séparateur oxygène sur sa température et celle du stack.....	137
Figure 3-11 : Consommation spécifique du stack pour différentes températures	138
Figure 3-12 : Réponse de la température du stack à un échelon de consigne sans régulation thermique pour différentes températures extérieures	139
Figure 3-13 : Réponse de la température du stack à un échelon de consigne avec régulation thermique pour différentes températures extérieures	139
Figure 3-14 : Réponse de la température du stack à différents échelons de consigne sans régulation thermique et pour une température extérieure égale à 20°C.....	140
Figure 3-15 : Réponse de la température du stack à différents échelons de consigne avec régulation thermique et pour une température extérieure égale à 20°C.....	140
Figure 3-16 : Différentes températures du système	141

Figure 3-17 : Quantité d'hydrogène dans l'oxygène à la sortie du stack en fonction de sa densité de courant et de sa température	143
Figure 3-18 : Quantité d'oxygène dans l'hydrogène à la sortie du stack en fonction de sa densité de courant et de sa température	144
Figure 3-19 : Quantité de vapeur dans l'hydrogène à la sortie du stack en fonction de la température du stack.....	144
Figure 3-20 : Illustration des problématiques des transferts de matière en cœur de cellule pour un système PEM.....	145
Figure 3-21 : Evolution de la puissance du système et de sa pression pour un cycle de fonctionnement intégrant un démarrage, une phase de stand-by et une extinction.....	148
Figure 3-22 : Evolution de la puissance du système et du débit d'hydrogène en sortie pour un cycle de fonctionnement intégrant un démarrage, une phase de stand-by et une extinction	148
Figure 3-23 : Quantité d'hydrogène dans l'oxygène à la fin de la phase de stand-by pour différentes températures après un fonctionnement à la densité de courant minimale.....	148
Figure 3-24 : Temps de réponse du système par rapport à une consigne en production d'hydrogène pour un échelon de consigne système de 50% à 100% puis de 100% à 50%...	149
Figure 3-25 : Pilotage d'un système d'électrolyse en fonction de la pression d'un stockage tampon	150
Figure 3-26 : Temps de réponse du système en puissance	151
Figure 3-27 : Profils PV « Août » et « Février »	154
Figure 3-28 : Profil en créneaux de sollicitation.....	155
Figure 3-29 : Profils de température « Août » et « Février ».....	155
Figure 3-30 : Distribution de la densité de courant des stacks pour les sollicitations de références.....	158
Figure 3-31 : Distribution de la température pour les sollicitations de référence	159
Figure 3-32 : Consommation spécifique du système en fonction du point de fonctionnement à différentes températures.....	160
Figure 3-33 : Distribution de la température des stacks pour le profil « Créneaux Août » pour différentes résistances thermiques.....	163
Figure 3-34 : Distribution de la densité de courant des stacks dans le cadre de l'intégration d'un stockage tampon d'hydrogène	171
Figure 3-35 : Répartition de la consommation électrique du système obtenue pour la configuration de référence avec le profil Créneaux Aout.....	172
Figure 3-36 : Consommations spécifiques du stack, du stack et de son redresseur et du système en fonction du point de fonctionnement et pour différentes températures.....	173
Figure 3-37 : Courbes de polarisation à 25°C pour différentes épaisseurs de membrane....	178
Figure 4-1 : Système à représenter (a), modèle associé (b) et différentes représentations structurelles : (c) digraphes, (d) graphe biparti et (e) graphe biparti associé à une matrice d'incidence	193
Figure 4-2 : Etapes d'un système de surveillance à base de modèle [187]	195

Figure 4-3 : Rappel du Word Bond Graph du système d'électrolyse PEM et sélection du sous-système étudié	198
Figure 4-4 : Modèles Bond Graph du sous-système étudié, A. en causalité intégrale, B. en causalité dérivée	199
Figure 4-5 : Graphe orienté de la variable \dot{H}_{SEPO}	200
Figure 4-6 : Graphes orientés pour le reste des variables inconnues.....	200
Figure 4-7 : Graphes orientés de l'ensemble des variables inconnues.....	201
Figure 4-8 : Création de capsule-modèle sur le logiciel Symbols Shakti©	203
Figure 4-9 : Construction du sous-système à partir de capsules-modèles, obtention des expressions des RRA et de la matrice de surveillabilité sur Symbols Shakti©	204
Figure 4-10 : Surveillabilité du sous-système étudié suite à l'ajout d'un capteur redondant de température	205
Figure 4-11 : Surveillabilité du sous-système étudié suite à l'ajout d'un capteur redondant de température et d'un capteur de flux de chaleur au niveau de l'échangeur.....	206
Figure 4-12 : Les résidus et leurs seuils associés.....	207
Figure 4-13 : Système complet intégré sur Symbols Shakti©.....	208
Figure 4-14 : Relations de redondances analytiques pour le système complet	208
Figure 4-15 : Matrice de surveillabilité pour le système complet	209
Figure 0-1 : Modèle Bond Graph de déoxo	217
Figure 0-2 : Temps de réponse du stack par rapport à un changement de consigne	218
Figure 0-3 : Boucle de régulation électrique du stack d'électrolyse.....	218
Figure 0-4 : Démarche de modélisation d'un convertisseur DC-DC Buck.....	219
Figure 0-5 : Caractéristiques expérimentales du déverseur	220
Figure 0-6 : Temps de réponse pour une consigne système de 100% à 50%.....	220
Figure 0-7 : Temps de réponse pour une consigne système de 70% à 50%.....	220
Figure 0-8 : Temps de réponse pour une consigne système de 50% à 100%.....	221
Figure 0-9 : Temps de réponse pour une consigne système de 50% à 70%.....	221
Figure 0-10 : Modèle bond Graph du stockage tampon intégré au sein des simulations.....	229
Figure 0-11 : Conception intégrée du système de surveillance par bond graph	233
Figure 0-12 ; Informatisation des procédures d'analyse du modèle BG en utilisant le logiciel Symbols Shakti©	235
Figure 0-13 : Modèle Bond Graph sur le logiciel Symbols Shakti © du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement	236
Figure 0-14 : Génération automatique de l'équation d'état par le logiciel Symbols Shakti © du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement	237
Figure 0-15 : Analyse des propriétés structurelles du circuit de recirculation côté anode, accompagné de l'échangeur thermique et du circuit de refroidissement	238
Figure 0-16 : Détermination graphique du rang du système, seule l'élément C :CL reste en causalité intégrale lorsque le BG est mis en causalité dérivée préférentielle.....	239

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rozain C. Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Université Paris Sud - Paris XI, 2013.
- [2] IPCC. Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2013.
- [3] IEA. World Energy Outlook (WEO). 2014.
- [4] CGDD. Bilan énergétique de la France pour 2013. 2014.
- [5] Trésor Public. Chiffres du commerce extérieur. Site internet du Trésor public français; 2013.
- [6] Agbli KS. Modélisation multiphysique des flux énergétiques d'un couplage photovoltaïque-électrolyseur PEM-pile à combustible PEM en vue d'une application stationnaire. Université de Franche-Comté, Université de Cocody-Abidjan, Côte d'Ivoire, 2012.
- [7] Produit fixing Epex Spot. EPEX SPOT Eur Power Exch n.d. https://www.epexspot.com/fr/donnees_de_marche/fixing (accessed December 16, 2014).
- [8] ANCRE. Les scénarios de l'ANCRE. 2013.
- [9] La France doit devenir un champion européen de la filière hydrogène. Portail Léconomie Financ n.d. <http://www.economie.gouv.fr/france-doit-devenir-champion-europeen-filiere-hydrogene> (accessed December 16, 2014).
- [10] Kema. Systems Analyses Power to Gas. 2013.
- [11] L'hythane, carburant du futur? Tech L'ingénieur n.d. http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/environnement-thematique_191/l-hythane-carburant-du-futur-article_58867/ (accessed December 16, 2014).
- [12] Les recherches du CEA sur les biocarburants. Site Internet CEA n.d. <http://www.cea.fr/energie/biocarburants/les-recherches-du-cea-sur-les-biocarburants> (accessed December 16, 2014).
- [13] C. Darras. Modélisation de systèmes hybrides photovoltaïque/hydrogène : applications site isolé, micro-réseau et connexion au réseau électrique dans le cadre du projet PEPITE (ANR PAN-H). Université Pascal Paoli, 2010.
- [14] Julien Labbé. L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [15] Yilanci A, Dincer I, Ozturk HK. A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications. Prog Energy Combust Sci 2009;35:231–44. doi:10.1016/j.pecs.2008.07.004.
- [16] Hollmuller P, Joubert J-M, Lachal B, Yvon K. Evaluation of a 5 kWp photovoltaic hydrogen production and storage installation for a residential home in Switzerland. Int J Hydrog Energy 2000;25:97–109. doi:10.1016/S0360-3199(99)00015-4.
- [17] Bechrakis DA, McKeogh EJ, Gallagher PD. Simulation and operational assessment for a small autonomous wind–hydrogen energy system. Energy Convers Manag 2006;47:46–59. doi:10.1016/j.enconman.2005.03.014.
- [18] Lagorse J, Paire D, Miraoui A. Sizing optimization of a stand-alone street lighting system powered by a hybrid system using fuel cell, PV and battery. Renew Energy 2009;34:683–91. doi:10.1016/j.renene.2008.05.030.
- [19] Varkaraki E, Lymberopoulos N, Zachariou A. Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications. J Power Sources 2003;118:14–22. doi:10.1016/S0378-7753(03)00056-9.

- [20] La pile à combustible portable Upp obtient la certification industrielle. Enerzine.com n.d. <http://www.enerzine.com/603/17243+la-pile-a-combustible-portable-upp-obtient-la-certification-industrielle+.html> (accessed December 16, 2014).
- [21] Union Européenne. A portfolio of power-trains for Europe: a fact-based analysis. 2011.
- [22] Rivera-Tinoco R. Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [23] Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking. Study on development of water electrolysis in the EU. 2014.
- [24] Guinot B, Montignac F, Champel B, Vannucci D. Profitability of an electrolysis based hydrogen production plant providing grid balancing services. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:8778–87. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.033.
- [25] Baurens P, Serre-Combe P, Poirot-Crouvezier J-P. Fuel Cells. In: Sabonnadière J-C, editor. *Low Emiss. Power Gener. Technol. Energy Manag.*, John Wiley & Sons, Inc.; 2013, p. 179–262.
- [26] Baurens P, Serre-Combe P, Poirot-Crouvezier J-P. Fuel Cells. In: Sabonnadière J-C, editor. *Low Emiss. Power Gener. Technol. Energy Manag.*, John Wiley & Sons, Inc.; 2013, p. 179–262.
- [27] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:307–26. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [28] Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:4901–34. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [29] Millet P, Grigoriev S. Chapter 2 - Water Electrolysis Technologies. In: Diéguez LMGAM, editor. *Renew. Hydrog. Technol.*, Amsterdam: Elsevier; 2013, p. 19–41.
- [30] Millet P. Water Electrolysis for Hydrogen Generation. In: Liu R-S, Zhang L, Sun X, Liu H, Zhang J, editors. *Electrochem. Technol. Energy Storage Convers.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011, p. 383–423.
- [31] Tom Smolinka, Jürgen Garcke, Christopher, Christopher Hebling, Oliver Ehret. *Overview on water electrolysis for hydrogen production and storage.*, Copenhagen, Denmark: 2012.
- [32] Gahleitner G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:2039–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.010.
- [33] Samer Rabih. Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques. phd. 2008.
- [34] Damien A. Hydrogène par électrolyse de l'eau. *Tech Ing Fabr Gd Prod Ind En Chim Pétrochim* 1992;base documentaire : TIB319DUO.
- [35] Millet P. Électrolyseurs de l'eau à membrane acide. *Tech Ing Réact Chim* 2007;base documentaire : TIB330DUO.
- [36] Haddad A. Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [37] Fontes G. Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques. phd. 2005.

- [38] Muzhong Shen, Nick Bennett, Yulong Ding, Keith Scott. A concise model for evaluating water electrolysis. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:14335–41. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.029.
- [39] Pyoungcho Choi, Bessarabov DG, Datta R. A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ion* 2004;175:535–9. doi:10.1016/j.ssi.2004.01.076.
- [40] Houchen Zhang, Shanhe Su, Guoxing Lin, Jincan Chen. Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production. *Int J Electrochem* 2013;7:4143–57.
- [41] Görgün H. Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:29–38. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.001.
- [42] Abdin Z, Webb CJ, Gray EM. Modelling and simulation of a proton exchange membrane (PEM) electrolyser cell. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:13243–57. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.129.
- [43] LeRoy RL, Janjua MBI, Renaud R, Leuenberger U. Analysis of Time-Variation Effects in Water Electrolyzers. *J Electrochem Soc* 1979;126:1674–82. doi:10.1149/1.2128775.
- [44] Meng Ni, Michael K. H. Leung, Dennis Y. C. Leung. Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant. *Energy Convers Manag* 2008;49:2748–56. doi:10.1016/j.enconman.2008.03.018.
- [45] W. Hug, H. Bussmann, A. Brinner. Intermittent operation and operation modeling of an alkaline electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 1993;18:973–7. doi:10.1016/0360-3199(93)90078-O.
- [46] Tim M. Brown, Jacob Brouwer, G. Scott Samuelsen, Franklin H. Holcomb, Joel King. Dynamic first principles model of a complete reversible fuel cell system. *J Power Sources* 2008;182:240–53. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.077.
- [47] Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Studies on the effect of temperature of the electrolytes on the rate of production of hydrogen. *Int J Hydrog Energy* 2005;30:261–3. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.03.030.
- [48] Roy A. Dynamic and transient modelling of electrolyzers by renewable energy sources and cost analysis of electrolytic hydrogen. Thesis. © Amitava Roy, 2006.
- [49] Diéguez PM, Ursúa A, Sanchis P, Sopena C, Guelbenzu E, Gandía LM. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:7338–54. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.051.
- [50] Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol Energy* 2005;78:661–9. doi:10.1016/j.solener.2004.09.003.
- [51] Tao Zhou. Commande et supervision énergétique d'un générateur hybride actif éolien incluant du stockage sous forme d'hydrogène et des super-condensateurs pour l'intégration dans le système électrique d'un micro réseau. Ecole Centrale de Lille, 2009.
- [52] Nie J, Chen Y, Cohen S, Carter BD, Boehm RF. Numerical and experimental study of three-dimensional fluid flow in the bipolar plate of a PEM electrolysis cell. *Int J Therm Sci* 2009;48:1914–22. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2009.02.017.
- [53] Ito H, Maeda T, Nakano A, Hasegawa Y, Yokoi N, Hwang CM, et al. Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:9550–60. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.103.
- [54] Wang X, Zhang L, Li G, Zhang G, Shao Z-G, Yi B. The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance. *Electrochimica Acta* 2015;158:253–7. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.140.

- [55] Selamat ÖF, Acar MC, Mat MD, Kaplan Y. Effects of operating parameters on the performance of a high-pressure proton exchange membrane electrolyzer. *Int J Energy Res* 2013;37:457–67. doi:10.1002/er.2942.
- [56] Ito H, Maeda T, Nakano A, Kato A, Yoshida T. Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer. *Electrochimica Acta* 2013;100:242–8. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.068.
- [57] Marangio F, Pagani M, Santarelli M, Cali M. Concept of a high pressure PEM electrolyser prototype. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:7807–15. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.091.
- [58] Millet P, Andolfatto F, Durand R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 1996;21:87–93. doi:10.1016/0360-3199(95)00005-4.
- [59] Millet P, Mbemba N, Grigoriev SA, Fateev VN, Aukauloo A, Etiévant C. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:4134–42. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.105.
- [60] Millet P, Dragoe D, Grigoriev S, Fateev V, Etievant C. GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:4974–82. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.114.
- [61] Ma L, Sui S, Zhai Y. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:678–84. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.022.
- [62] Grigoriev SA, Millet P, Volobuev SA, Fateev VN. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:4968–73. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.056.
- [63] Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Mbemba N, Brisset F, Ranjbari A, et al. PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:5043–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.015.
- [64] Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Fateev VN. Scientific and engineering issues related to PEM technology: Water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:4156–63. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.106.
- [65] Pletcher D, Li X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:15089–104. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.080.
- [66] Energinet. Pre-investigation of water electrolyzers. 2008.
- [67] S. A. Grigor'ev, M. M. Khaliullin, N. V. Kuleshov, V. N. Fateev. Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure. *Russ J Electrochem* 2001;37:819–22. doi:10.1023/A:1016735003101.
- [68] Kazuo Onda, Toshio Murakami, Takeshi Hikosaka, Misaki Kobayashi, Ryouhei Notu, Kohei Ito. Performance Analysis of Polymer-Electrolyte Water Electrolysis Cell at a Small-Unit Test Cell and Performance Prediction of Large Stacked Cell. *J Electrochem Soc* 2002;149:A1069–78. doi:10.1149/1.1492287.
- [69] Biyikoğlu A. Review of proton exchange membrane fuel cell models. *Int J Hydrog Energy* 2005;30:1181–212. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.05.010.
- [70] S. A. Grigoriev, A. A. Kalinnikov, P. Millet, V. I. Poremsky, V. N. Fateev. Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis. *J Appl Electrochem* 2010;40:921–32. doi:10.1007/s10800-009-0031-z.
- [71] Chandesris M, Médeau V, Guillet N, Chelghoum S, Thoby D, Fouda-Onana F. Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence

- of the influence of temperature and current density. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:1353–66. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.
- [72] Rahim AHA, Tijani AS, Kamarudin SK, Hanapi S. An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport. *J Power Sources* 2016;309:56–65. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.012.
- [73] Olivier Rallières. Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM. phd. 2011.
- [74] Bonghwan Lee, Kiwon Park, Hyung-Man Kim. Dynamic Simulation of PEM Water Electrolysis and Comparison with Experiments. *Int J Electrochem* 2012;8:235–48.
- [75] R. García-Valverde, Espinosa N, Urbina A. Simple PEM water electrolyser model and experimental validation. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:1927–38. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.027.
- [76] K. S. Agbli, Péra MC, Hissel D, Rallières O, Turpin C, Doumbia I. Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:1382–98. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.069.
- [77] Øystein Ulleberg. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *Int J Hydrog Energy* 2003;28:21–33. doi:10.1016/S0360-3199(02)00033-2.
- [78] Paola Artuso, Rupert Gammon, Fabio Orecchini, Simon J. Watson. Alkaline electrolyzers: Model and real data analysis. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:7956–62. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.094.
- [79] M. Maruf-ul-Karim, M.T. Iqbal. Dynamic modeling and simulation of alkaline type electrolyzers. *Can. Conf. Electr. Comput. Eng.* 2009 CCECE 09, 2009, p. 711–5. doi:10.1109/CCECE.2009.5090222.
- [80] Kauranen PS, Lund PD, Vanhanen JP. Development of a self-sufficient solar-hydrogen energy system. *Int J Hydrog Energy* 1994;19:99–106. doi:10.1016/0360-3199(94)90181-3.
- [81] LeRoy RL, Bowen CT, LeRoy DJ. The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis. *J Electrochem Soc* 1980;127:1954–62. doi:10.1149/1.2130044.
- [82] M. Hammoudi, C. Henao, K. Agbossou, Y. Dubé, M. L. Doumbia. New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:13895–913. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.015.
- [83] Marangio F, Santarelli M, Cali M. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:1143–58. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.
- [84] Alfredo Ursúa, Pablo Sanchis. Static–dynamic modelling of the electrical behaviour of a commercial advanced alkaline water electrolyser. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:18598–614. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.125.
- [85] Roy A, Watson S, Infield D. Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:1964–79. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.01.018.
- [86] Dale NV, Mann MD, Salehfar H. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. *J Power Sources* 2008;185:1348–53. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.054.
- [87] Christian Henao, Kodjo Agbossou, Mhamed Hammoudi, Yves Dubé, Alben Cardenas. Simulation tool based on a physics model and an electrical analogy for an alkaline electrolyser. *J Power Sources* 2014;250:58–67. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.086.

- [88] F. da Costa Lopes, E.H. Watanabe. Experimental and theoretical development of a PEM electrolyzer model applied to energy storage systems. *Power Electron. Conf. 2009 COBEP 09 Braz.*, 2009, p. 775–82. doi:10.1109/COBEP.2009.5347619.
- [89] S. Sawada, Yamaki T, Maeno T, Asano M, Suzuki A, Terai T, et al. Solid polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes, Part I: Analysis of voltage–current characteristics. *Prog Nucl Energy* 2008;50:443–8. doi:10.1016/j.pnucene.2007.11.029.
- [90] Awasthi A, Scott K, Basu S. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:14779–86. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.045.
- [91] Huiyong Kim, Mikyoung Park, Kwang Soon Lee. One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:2596–609. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.006.
- [92] M. E. Lebbal, S. Lecœuche. Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:5992–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.003.
- [93] Martinson CA, van Schoor G, Uren KR, Bessarabov D. Characterisation of a PEM electrolyser using the current interrupt method. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:20865–78. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.153.
- [94] Han B, III SMS, Mo J, Zhang F-Y. Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:7006–16. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.164.
- [95] Springer TE, Zawodzinski TA, Gottesfeld S. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *J Electrochem Soc* 1991;138:2334–42. doi:10.1149/1.2085971.
- [96] Gilliam RJ, Graydon JW, Kirk DW, Thorpe SJ. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:359–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.062.
- [97] See DM, White RE. Temperature and Concentration Dependence of the Specific Conductivity of Concentrated Solutions of Potassium Hydroxide. *J Chem Eng Data* 1997;42:1266–8. doi:10.1021/je970140x.
- [98] Tao Zhou, Bruno Francois. Modeling and control design of hydrogen production process for an active hydrogen/wind hybrid power system. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:21–30. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.030.
- [99] C. Y. Biaku, N. V. Dale, Mann MD, Salehfar H, Peters AJ, Han T. A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6 kW PEM electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:4247–54. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.06.006.
- [100] Øystein Ulleberg. Stand-alone power systems for the future : optimal design, operation and control of solar-hydrogen systems. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norvège, 1998.
- [101] I.D. de Cerio Mendaza, B. Bak-Jensen, Zhe Chen. Alkaline electrolyzer and V2G system DigSILENT models for demand response analysis in future distribution networks. *PowerTech POWERTECH 2013 IEEE Grenoble, 2013*, p. 1–8. doi:10.1109/PTC.2013.6652429.
- [102] Amores E, Rodríguez J, Carreras C. Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:13063–78. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.001.

- [103] Ziogou C, Ipsakis D, Seferlis P, Bezergianni S, Papadopoulou S, Voutetakis S. Optimal production of renewable hydrogen based on an efficient energy management strategy. *Energy* 2013;55:58–67. doi:10.1016/j.energy.2013.03.017.
- [104] S. Busquet, C. E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer. A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell. *J Power Sources* 2004;134:41–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.018.
- [105] Séverine Busquet. Étude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d'un banc d'essai et modélisation. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [106] M. Kolhe, O. Atlam. Empirical electrical modeling for a proton exchange membrane electrolyzer. 2011 Int. Conf. Appl. Supercond. Electromagn. Devices ASEMD, 2011, p. 131–4. doi:10.1109/ASEMD.2011.6145085.
- [107] M. Santarelli, P. Medina, M. Calì. Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:2519–30. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.036.
- [108] Vanhanen JP, Kauranen PS, Lund PD, Manninen LM. Simulation of solar hydrogen energy systems. *Sol Energy* 1994;53:267–78. doi:10.1016/0038-092X(94)90633-5.
- [109] Kélouwani S, K. Agbossou, Chahine R. Model for energy conversion in renewable energy system with hydrogen storage. *J Power Sources* 2005;140:392–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.019.
- [110] A. U. Chavez-Ramirez, R. Munoz-Guerrero, V. Sanchez-Huerta, Juan M. Ramirez-Arredondo, R. Ornelas, L. G. Arriaga, et al. Dynamic Model of a PEM Electrolyzer based on Artificial Neural Networks 2011;14:113–9. doi:10.14447/jnmes.v14i2.119.
- [111] Karim Belmokhtar, Mamadou Lamine Doumbia, Kodjo Agbossou. Dynamic model of an alkaline electrolyzer based an artificial neural networks. 2013 8th Int. Conf. Exhib. Ecol. Veh. Renew. Energ. EVER, 2013, p. 1–4. doi:10.1109/EVER.2013.6521631.
- [112] Steffen Becker, Vishy Karri. Predictive models for PEM-electrolyzer performance using adaptive neuro-fuzzy inference systems. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:9963–72. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.060.
- [113] Ozcan Atlam, Mohan Kolhe. Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser. *Energy Convers Manag* 2011;52:2952–7. doi:10.1016/j.enconman.2011.04.007.
- [114] Martinson C, van Schoor G, Uren K, Bessarabov D. Equivalent electrical circuit modelling of a Proton Exchange Membrane electrolyser based on current interruption. 2013 IEEE Int. Conf. Ind. Technol. ICIT, 2013, p. 716–21. doi:10.1109/ICIT.2013.6505760.
- [115] Rozain C, Millet P. Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells. *Electrochimica Acta* 2014;131:160–7. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.099.
- [116] Şahin ME, Okumuş Hİ, Aydemir MT. Implementation of an electrolysis system with DC/DC synchronous buck converter. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:6802–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.084.
- [117] ALLARD B, MOREL H. Utilisation des graphes de liens en électronique de puissance. *Tech Ing Outils Anal En Électronique Puissance Métrologie* 2005;base documentaire : TIB278DUO.
- [118] Vanhanen JP, Lund PD. Computational approaches for improving seasonal storage systems based on hydrogen technologies. *Int J Hydrog Energy* 1995;20:575–85. doi:10.1016/0360-3199(94)00110-L.

- [119] Bergen A, Pitt L, Rowe A, Wild P, Djilali N. Transient electrolyser response in a renewable-regenerative energy system. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:64–70. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.007.
- [120] Grigoriev SA, Porembskiy VI, Korobtsev SV, Fateev VN, Auprêtre F, Millet P. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:2721–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.058.
- [121] Wise DL, Houghton G. The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10–60°C. *Chem Eng Sci* 1966;21:999–1010. doi:10.1016/0009-2509(66)85096-0.
- [122] Ito H, Maeda T, Nakano A, Takenaka H. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:10527–40. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [123] Amphlett JC, Baumert RM, Mann RF, Peppley BA, Roberge PR, Harris TJ. Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I. Mechanistic Model Development. *J Electrochem Soc* 1995;142:1–8. doi:10.1149/1.2043866.
- [124] Nagahisa R, Kuriya D, Muramatsu H, Takata Y, Ogawa K, Ito K. Measurement System for Solubility and Self-Diffusivity of Hydrogen Gas Dissolved in Polymer Electrolyte Membrane. *J Electrochem Soc* 2014;161:F1070–4. doi:10.1149/2.0881410jes.
- [125] Bensmann B, Hanke-Rauschenbach R, Sundmacher K. In-situ measurement of hydrogen crossover in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:49–53. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.085.
- [126] Grigoriev SA, Millet P, Korobtsev SV, Porembskiy VI, Pepic M, Etievant C, et al. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:5986–91. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.047.
- [127] Mann RF, Amphlett JC, Peppley BA, Thurgood CP. Henry's Law and the solubilities of reactant gases in the modelling of PEM fuel cells. *J Power Sources* 2006;161:768–74. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.054.
- [128] Pasternak RA, Christensen MV, Heller J. Diffusion and Permeation of Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Nitrogen Dioxide through Polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* 1970;3:366–71. doi:10.1021/ma60015a020.
- [129] Bernardi DM, Verbrugge MW. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *J Electrochem Soc* 1992;139:2477–91. doi:10.1149/1.2221251.
- [130] Nie J, Chen Y. Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas–liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:3183–97. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.050.
- [131] Milewski J, Guandalini G, Campanari S. Modeling an alkaline electrolysis cell through reduced-order and loss-estimate approaches. *J Power Sources* 2014;269:203–11. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.138.
- [132] Gerbaux L. Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale. INP GRENOBLE, 1996.
- [133] Poirot Crouvezier J-P. Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile. INP GRENOBLE, 2000.
- [134] Gerard M. Étude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible : -interactions cœur de pile/compresseur- -interactions cœur de pile/convertisseur-. Université de Franche-Comté, 2010.

- [135] Cau G, Cocco D, Petrollese M. Modeling and Simulation of an Isolated Hybrid Micro-grid with Hydrogen Production and Storage. *Energy Procedia* 2014;45:12–21. doi:10.1016/j.egypro.2014.01.003.
- [136] Khalilnejad A, Riahy GH. A hybrid wind-PV system performance investigation for the purpose of maximum hydrogen production and storage using advanced alkaline electrolyzer. *Energy Convers Manag* 2014;80:398–406. doi:10.1016/j.enconman.2014.01.040.
- [137] Mantz RJ, De Battista H. Hydrogen production from idle generation capacity of wind turbines. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:4291–300. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.088.
- [138] Ziogou C, Ipsakis D, Stergiopoulos F, Papadopoulou S, Bezergianni S, Voutetakis S. Infrastructure, automation and model-based operation strategy in a stand-alone hydrolytic solar-hydrogen production unit. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:16591–603. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.179.
- [139] Carapellucci R, Giordano L. Modeling and optimization of an energy generation island based on renewable technologies and hydrogen storage systems. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:2081–93. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.073.
- [140] Ipsakis D, Voutetakis S, Seferlis P, Stergiopoulos F, Elmasides C. Power management strategies for a stand-alone power system using renewable energy sources and hydrogen storage. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:7081–95. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.06.051.
- [141] Raju M, Khaitan SK. System simulation of compressed hydrogen storage based residential wind hybrid power systems. *J Power Sources* 2012;210:303–20. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.050.
- [142] Paola A, Fabrizio Z, Fabio O. Techno-economic optimisation of hydrogen production by PV – electrolysis: “RenHydrogen” simulation program. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:1371–81. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.068.
- [143] Paynter HA. Analysis and design of engineering systems. S.l.: Mit Press; 1960.
- [144] Karnopp D, Rosenberg RC. System dynamics: a unified approach. New York: Wiley; 1975.
- [145] Samantaray AK, Bouamama BO. Model-based process supervision: a bond graph approach. London: Springer; 2008.
- [146] Benchouia NE, Elias HA, Khochemane L, Mahmah B. Bond graph modeling approach development for fuel cell PEMFC systems. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:15224–31. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.034.
- [147] Borutzky W, Margolis D, editors. Bond graph modelling of engineering systems: theory, applications and software support. New York: Springer; 2011.
- [148] Borutzky W. Bond Graph Methodology: Development and Analysis of Multidisciplinary Dynamic System Models. Springer Science & Business Media; 2009.
- [149] Brown FT. Engineering system dynamics: a unified graph-centered approach. New York: Marcel Dekker; 2001.
- [150] Dauphin-Tanguy G. Les bond graphs. Paris: Hermès Science publications; 2000.
- [151] Esperilla JJ, Félez J, Romero G, Carretero A. A model for simulating a lead-acid battery using bond graphs. *Simul Model Pract Theory* 2007;15:82–97. doi:10.1016/j.simpat.2006.10.003.
- [152] Hung YH, Lin PH, Wu CH, Hong CW. Real-time dynamic modeling of hydrogen PEMFCs. *J Frankl Inst* 2008;345:182–203. doi:10.1016/j.jfranklin.2007.08.004.

- [153] Karnopp D. Bond graph models for electrochemical energy storage : electrical, chemical and thermal effects. *J Frankl Inst* 1990;327:983–92. doi:10.1016/0016-0032(90)90073-R.
- [154] OULD BOUAMAMA B, DAUPHIN-TANGUY G. Modélisation par bond graph Application aux systèmes énergétiques. *Tech Ing Thermodyn Énergétique* 2006;base documentaire : TIB216DUO.
- [155] OULD BOUAMAMA B, DAUPHIN-TANGUY G. Modélisation par bond graph Éléments de base pour l'énergétique. *Tech Ing Thermodyn Énergétique* 2006;base documentaire : TIB216DUO.
- [156] ROBOAM X, ASTIER S. Graphes de liens causaux pour systèmes à énergie renouvelable (partie 1). *Tech Ing Systèmes Électr Pour Énerg Renouvelables* 2006;base documentaire : TIB248DUO.
- [157] ROBOAM X, ASTIER S. Graphes de liens causaux pour systèmes à énergie renouvelable (partie 2). *Tech Ing Systèmes Électr Pour Énerg Renouvelables* 2006;base documentaire : TIB248DUO.
- [158] Roboam X, Bideaux E, Dauphin-Tanguy G, Sareni B, Astier S. Le formalisme bond graph pour une approche énergétique et dynamique de l'analyse et la synthèse des systèmes multiphysiques. *Concept. Systémique Pour Convers. Dénergie Électr. 1 Gest. Anal. Synthèse*, Cachan, FR: Hermes - Lavoisier; 2012, p. 63–116.
- [159] Thoma J, Bouamama BO. *Modelling and Simulation in Thermal and Chemical Engineering: a Bond Graph Approach*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000.
- [160] Modeling Chemical Reactions Using Bond Graphs. (PDF Download Available). ResearchGate n.d. https://www.researchgate.net/publication/236618191_Modeling_Chemical_Reactions_Using_Bond_Graphs (accessed March 16, 2017).
- [161] El Harabi R. *Supervision des processus chimiques à base de modèles Bond Graphs*. Lille 1, 2011.
- [162] Ould-Bouamama B, El Harabi R, Abdelkrim MN, Ben Gayed MK. Bond graphs for the diagnosis of chemical processes. *Comput Chem Eng* 2012;36:301–24. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.07.008.
- [163] Sueur C, Dauphin-Tanguy G. Bond-graph approach for structural analysis of MIMO linear systems. *J Frankl Inst* 1991;328:55–70. doi:10.1016/0016-0032(91)90006-O.
- [164] Bouamama OB, Samantaray AK, Staroswiecki M, Dauphin-Tanguy G. Derivation of constraint relations from bond graph models for fault detection and isolation. *ResearchGate* 2003;35:104–9.
- [165] Boulon L, Hissel D, Bouscayrol A, Pera M-C. From Modeling to Control of a PEM Fuel Cell Using Energetic Macroscopic Representation. *IEEE Trans Ind Electron* 2010;57:1882–91. doi:10.1109/TIE.2009.2026760.
- [166] *Model-based fault detection in hybrid systems using bond graphs*. New York: Springer; 2014.
- [167] Pichardo-Almarza C, Rahmani A, Dauphin-Tanguy G, Delgado M. Proportional–integral observer for systems modelled by bond graphs. *Simul Model Pract Theory* 2005;13:179–211. doi:10.1016/j.simpat.2004.10.001.
- [168] Bouamama BO, Staroswiecki M, Samantaray AK. SOFTWARE FOR SUPERVISION SYSTEM DESIGN IN PROCESS ENGINEERING INDUSTRY. *IFAC Proc Vol* 2006;39:646–50. doi:10.3182/20060829-4-CN-2909.00107.

- [169] Frank PM, Ding X. Survey of robust residual generation and evaluation methods in observer-based fault detection systems. *J Process Control* 1997;7:403–24. doi:10.1016/S0959-1524(97)00016-4.
- [170] Schalenbach M, Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:14921–33. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.013.
- [171] Macagnan MH, Lorenzo E. On the optimal size of inverters for grid connected PV systems. *Proc. 11th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, 1992, p. 1167–70.
- [172] Bouamama BO. Bond graph approach as analysis tool in thermofluid model library conception. *J Frankl Inst* 2003;340:1–23. doi:10.1016/S0016-0032(02)00051-0.
- [173] Marquardt DW. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J Soc Ind Appl Math* 1963;11:431–41.
- [174] LEVENBERG K. A METHOD FOR THE SOLUTION OF CERTAIN NON-LINEAR PROBLEMS IN LEAST SQUARES. *Q Appl Math* 1944;2:164–8.
- [175] Harrison KW, Hernández-Pacheco E, Mann M, Salehfar H. Semiempirical Model for Determining PEM Electrolyzer Stack Characteristics. *J Fuel Cell Sci Technol* 2005;3:220–3. doi:10.1115/1.2174072.
- [176] Apt J. The spectrum of power from wind turbines. *J Power Sources* 2007;169:369–74. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.077.
- [177] Kawasaki N, Oozeki T, Otani K, Kurokawa K. An evaluation method of the fluctuation characteristics of photovoltaic systems by using frequency analysis. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2006;90:3356–63. doi:10.1016/j.solmat.2006.02.034.
- [178] Mongkoltanatas J. Energy storage for stability of microgrids. phdthesis. Université Grenoble Alpes, 2014.
- [179] Schröder V, Emonts B, Janßen H, Schulze H-P. Explosionsgrenzen von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen bei Drücken bis 200 bar. *Chem Ing Tech* 2003;75:914–8. doi:10.1002/cite.200303174.
- [180] Janssen H, Bringmann JC, Emonts B, Schroeder V. Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2004;29:759–70. doi:10.1016/j.ijhydene.2003.08.014.
- [181] Ursua A, Gandia LM, Sanchis P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc IEEE* 2012;100:410–26. doi:10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [182] Kauranen PS, Lund PD, Vanhanen JP. Control of battery backed photovoltaic hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 1993;18:383–90. doi:10.1016/0360-3199(93)90216-W.
- [183] Guinot B, Bultel Y, Montignac F, Riu D, Pinton E, Noirot-Le Borgne I. Economic impact of performances degradation on the competitiveness of energy storage technologies – Part 1: Introduction to the simulation-optimization platform ODYSSEY and elements of validation on a PV-hydrogen hybrid system. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:15219–32. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.125.
- [184] Guinot B, Bultel Y, Montignac F, Riu D, Noirot-Le Borgne I. Economic impact of performances degradation on the competitiveness of energy storage technologies – Part 2: Application on an example of PV production guarantee. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:13702–16. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.023.
- [185] Guinot B, Champel B, Montignac F, Lemaire E, Vannucci D, Sailer S, et al. Techno-economic study of a PV-hydrogen-battery hybrid system for off-grid power supply:

- Impact of performances' ageing on optimal system sizing and competitiveness. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:623–32. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.007.
- [186] Guinot B. Evaluation multicritère des technologies de stockage couplées aux énergies renouvelables : conception et réalisation de la plateforme de simulation ODYSSEY pour l'optimisation du dimensionnement et de la gestion énergétique. Université de Grenoble, 2013.
- [187] OULD BOUAMAMA B. Conception intégrée pour la surveillance robuste des systèmes. *Tech Ing Méthodes Prod* 2016;base documentaire : TIB521DUO.
- [188] OULD BOUAMAMA B. Contrôle en ligne d'une installation de générateur de vapeur par Bond Graph. *Tech Ing Méthodes Prod* 2016;base documentaire : TIB521DUO.
- [189] Jouin M, Gouriveau R, Hissel D, Péra M-C, Zerhouni N. Prognostics and Health Management of PEMFC – State of the art and remaining challenges. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:15307–17. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.051.
- [190] Mukherjee A, Samantaray AK. System modelling through bond graph objects on SYMBOLS 2000. *ResearchGate* 2001;33:164–70.
- [191] Gabriele Zini, Riccardo Marazzi, Simone Pedrazzi, Paolo Tartarini. A solar hydrogen hybrid system with activated carbon storage. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:4909–17. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.014.
- [192] Atlam O. An experimental and modelling study of a photovoltaic/proton-exchange membrane electrolyser system. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:6589–95. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.147.
- [193] Gabriel García Clúa J, Julián Mantz R, De Battista H. Hybrid control of a photovoltaic-hydrogen energy system. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:3455–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.12.046.
- [194] Ghribi D, Khelifa A, Diaf S, Belhamel M. Study of hydrogen production system by using PV solar energy and PEM electrolyser in Algeria. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:8480–90. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.175.
- [195] Dursun E, Acarkan B, Kilic O. Modeling of hydrogen production with a stand-alone renewable hybrid power system. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:3098–107. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.029.
- [196] Serna Á, Tadeo F. Offshore hydrogen production from wave energy. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:1549–57. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.04.113.
- [197] Chen H-C, Qiu J-C, Liu C-H. Dynamic modeling and simulation of renewable energy based hybrid power systems. *Third Int. Conf. Electr. Util. Deregul. Restruct. Power Technol.* 2008 DRPT 2008, 2008, p. 2803–9. doi:10.1109/DRPT.2008.4523887.
- [198] Li C-H, Zhu X-J, Cao G-Y, Sui S, Hu M-R. Dynamic modeling and sizing optimization of stand-alone photovoltaic power systems using hybrid energy storage technology. *Renew Energy* 2009;34:815–26. doi:10.1016/j.renene.2008.04.018.
- [199] Uzunoglu M, Onar OC, Alam MS. Modeling, control and simulation of a PV/FC/UC based hybrid power generation system for stand-alone applications. *Renew Energy* 2009;34:509–20. doi:10.1016/j.renene.2008.06.009.
- [200] Manuel Castañeda, Antonio Cano, Francisco Jurado, Higinio Sánchez, Luis M. Fernández. Sizing optimization, dynamic modeling and energy management strategies of a stand-alone PV/hydrogen/battery-based hybrid system. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:3830–45. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.080.

- [201] Candusso D. Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2002.
- [202] Saisset R. Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire. phd. 2004.

Résumé

L'électrolyse est une technologie qui permet de répondre à deux problématiques cruciales. D'une part, répondre au besoin en stockage d'énergie liée à l'intégration de sources intermittentes sur les réseaux électriques. D'autre part, répondre à la croissance de la demande en hydrogène, liée aux marchés naissants de l'hydrogène énergie. La nature des besoins liés au développement de la technologie d'électrolyse implique des sollicitations intermittentes dont les impacts quant au fonctionnement du système sont encore méconnus. En ce sens, et face aux manques de la littérature quant à la modélisation à l'échelle système de la technologie d'électrolyse PEM, un nouveau modèle est développé. Pour cela, le formalisme de modélisation graphique Bond Graph est utilisé, notamment pour sa capacité à représenter tout type d'échange énergétique de manière unifiée. Le modèle développé permet de représenter l'intégralité d'un système d'électrolyse PEM, ses différents composants et lois de contrôle associées. Il est validé sur la base du comportement dynamique d'une installation semi-industrielle disponible au CEA.

Ce modèle est ensuite utilisé pour identifier et comprendre les enjeux liées à une sollicitation intermittente d'un système d'électrolyse PEM d'un point de vue de l'efficacité du système, de sa flexibilité et de sa capacité de suivi de charge, de sa fiabilité, de sa sûreté ou encore de sa durabilité. Différentes modifications de conception sont simulées et évaluées à la lumière de ces différents enjeux. Finalement, le modèle Bond Graph est exploité d'un point de vue de ses propriétés structurelles afin d'analyser les conditions de surveillabilité d'un système d'électrolyse PEM.

Mots Clefs : Modélisation, Electrolyse, Hydrogène, Bond Graph, Dynamique, PEM, Stockage.

Abstract

PEM Electrolysis is a technology which enables to face two major challenges : (i) Fulfill the need of energy storage caused by the integration of intermittent energy sources on electricity networks; (ii) Cope with the growing need of carbon free hydrogen caused by the future market applications of hydrogen energy. These particular needs, regarding electrolysis technology development, involve an intermittent operating mode which impacts on the dynamic behavior of the system remain unknown.

Modelling is a critical tool to understand these issues and provide a thorough analysis. State of the art of existing modelling works highlighted that only a few models take into account the dynamic of the whole system including Balance of Plant. Therefore a new dynamic and multiphysic model was developed under Bond Graph formalism. This graphical modelling formalism was selected especially based on its ability to represent any kind of power exchange in a unified way. The model enables to represent the whole system including balance of plant and associated control laws. It is validated on the dynamic behavior of an experimental device available in CEA.

The model is then used in order to identify and understand the issues related to intermittent operation of a PEM electrolysis system. These issues are related to system efficiency, flexibility, reliability, safety and durability. Regarding these issues, some design changes are simulated and assessed. Finally, the Bond Graph model and its structural properties enable to perform diagnosis and monitorability analyses of a PEM electrolysis system.

Keywords: Modelling, Electrolysis, Hydrogen, Bond Graph, Dynamic, PEM, Storage.