



HAL
open science

Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique

Denis Candusso

► **To cite this version:**

Denis Candusso. Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2002. Français. NNT : . tel-00473337

HAL Id: tel-00473337

<https://theses.hal.science/tel-00473337>

Submitted on 15 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque



THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Spécialité : Génie Electrique

préparée au **Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble**

dans le cadre de l'Ecole Doctorale

« **Electronique, Electrotechnique, Automatisme, Télécommunications, Signal** »

présentée et soutenue publiquement

par

Denis CANDUSSO
Ingénieur ENSAIS

le 29 Novembre 2002

*Titre : Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible
pour l'alimentation d'un véhicule électrique*

*Directeur de thèse : Elisabeth RULLIERE
Responsable de thèse : Jean-Paul YONNET*

JURY

M. Jean-Paul FERRIEUX	, Président
M. Gérard COQUERY	, Rapporteur
M. Bernard DAVAT	, Rapporteur
M. Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER	, Examineur
Mme. Elisabeth RULLIERE	, Directeur de thèse
M. Jean-Paul YONNET	, Responsable de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été financé par une allocation du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie. Il a été réalisé au sein de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et accompli au Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble.

Je remercie Messieurs Jean-Pierre Rognon et Gérard Meunier, respectivement Directeur et Directeur adjoint du LEG, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

J'adresse des remerciements respectueux aux membres du jury de thèse :

à M. Jean-Paul Ferrieux, Professeur à l'UJF Grenoble et Directeur adjoint du LEG, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury,

à M. Gérard Coquery, Directeur de recherche et Directeur du LTN à l'INRETS, ainsi qu'à M. Bernard Davat, Professeur et Directeur de l'ENSEM, pour avoir accepté d'être les rapporteurs du mémoire et pour l'intérêt qu'ils y ont porté,

à M. Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Ingénieur au CEA, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury en tant qu'examineur et pour les conseils précieux qu'il m'a donnés lors de la rédaction du mémoire,

à M. Jean-Paul Yonnet, Directeur de recherche au LEG, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe Matériaux et m'avoir ainsi donné la possibilité de travailler sur le thème que j'avais choisi,

à Mme Elisabeth Rullière, Maître de Conférences à l'ENSIEG, qui a dirigé mon DEA puis ma thèse. Je la remercie pour toute la gentillesse, la disponibilité, la rigueur scientifique dont elle fait preuve, pour la confiance qu'elle m'a témoignée, pour tout ce qu'elle a fait en ma faveur durant ces années de DEA et de thèse, et qui m'a permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je veux remercier les membres du CEA/DRT avec lesquels j'ai eu la chance de collaborer : M. Pierre Baurens, M. Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, M. Pascal Schott. Ils effectuent leurs recherches en étant animés par un vrai désir de voir aboutir les travaux menés sur la pile à combustible dans le domaine des applications embarquées. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir fait profiter de leur grande compétence scientifique, de leur expérience, acquise dans le domaine de la modélisation des systèmes pile à combustible, et d'avoir aimablement mis à ma disposition des moyens techniques sophistiqués. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et je souhaite vivement que la collaboration engagée entre leur équipe et le LEG continue.

J'adresse un grand merci à M. Seddik Bacha, Professeur à l'UJF, qui m'a beaucoup appris au LEG, et lors des vacances que j'ai effectuées sous sa responsabilité. J'apprécie vraiment sa gentillesse, sa bonne humeur et je lui suis très reconnaissant pour l'aide qu'il m'a apportée sur la modélisation des structures en électronique de puissance, sur la commande des interfaces électroniques destinées aux applications stationnaires des piles à combustible.

Je dis merci à toutes les personnes du LEG avec lesquelles j'ai eu plaisir à travailler sur la pile à combustible : Jean Barbaroux, Eric Gentil, Vanya Ignatova, Guillaume Lefèvre, Cyril Nachin, Thierry Pascal, Régis Soulier, Ianko Valero, Jean-Yves Voyant et Aurélien Walter.

Je remercie l'INPG, l'ensemble du personnel du LEG et de ses services : enseignement, recherche, informatique, administratif, technique...

Merci à tous les étudiants que j'ai rencontrés au LEG ; merci notamment à : Svetoslav, aux camarades Nikola et Chulasa, à Khaled, Alita, Afef, David, Singva, à Vanya et à sa petite (ou grande ?) sœur Nataliya, à Mariya, Elena, Delcho, Rumen, aux habitants de la petite salle Matériaux : Manuela, Abbas, Akhtam, Farid, Gareth, Ianko, Jiri, Salou, Sami... et aussi à mes collègues de bureaux : Ion, Nicolas, Raphaël, Xavier.

Merci à Stéphane Catellani, Jérôme Delamare, Bruno Mallet, Enaut Mujika Olasagasti, Bertrand Raison, Emmanuel Toutain pour leur aide et pour leur gentillesse.

J'exprime ma reconnaissance aux enseignants et aux personnels de l'INPG/UJF, de l'ENSAIS, du lycée Oehmichen et du collège Nicolas Appert de Châlons-en-Champagne, des écoles de Compertrix.

Je fais une bise à mes parents, à ma sœur et au Pach'.

Sommaire

	Page
Introduction et contexte de l'étude	1
Chapitre 1	5
La pile à combustible, un convertisseur d'énergie performant	
1 L'hydrogène, une nouvelle houille blanche ?	5
2 La pile à combustible	5
2.1 Historique	5
2.2 Principe de base	6
2.3 Les différents types de PAC	7
2.4 La pile PEM	8
2.4.1 Description d'une cellule	8
a) Les plaques permettant l'amenée des gaz	9
b) Les électrodes	10
c) La membrane électrolytique	12
2.4.2 Caractéristique tension – courant d'une cellule	13
2.4.3 Rendements de la pile PEM et du système pile	15
2.5 Le groupe électrogène à pile à combustible	17
2.5.1 Le conditionnement entrée-sortie cathode	18
2.5.2 Le conditionnement entrée-sortie anode	18
2.5.3 Le refroidissement et l'humidification	18
3 Conclusion	20
Chapitre 2	21
Modélisations de la pile à combustible	
1 Les différents types de modèle de pile	21
2 La réponse électrique en régime stationnaire	23
2.1 Les surtensions anodique et cathodique	23
2.1.1 Relation courant-tension contrôlée par le transfert de charge	24
2.1.2 Contrôle mixte : transfert de charge et transport de matière	29
2.2 Les pertes ohmiques	33
2.3 Expression de la relation courant-tension	34
2.4 Les effets de la pression et de la température sur la tension de pile	35
3 La réponse hydraulique	37
3.1 La membrane	37

3.1.1	Le bilan de masse	37
3.1.2	Traitement du transport diffusionnel et de l'électro-osmose	38
	a) Le transport diffusionnel	38
	b) Le transport par électro-osmose	39
3.2	Les électrodes	39
3.3	Les plaques bipolaires	41
3.3	Problèmes liés à l'empilement et aux cellules de grande taille	41
	3.3.1 L'empilement	41
	3.3.2 Les cellules de grande taille	42
4	La réponse électrique en régime dynamique	43
4.1	Structure de l'impédance faradique	43
4.2	Circuit électrique équivalent de la réaction redox	47
4.3	Circuit électrique équivalent d'une cellule de pile à combustible	48
4.4	Diagrammes d'impédance	48
5	Quel modèle de pile pour quelle application?	55

Chapitre 3 **59**

Le supercondensateur, un dispositif tampon destiné au stockage rapide de l'énergie

1	Les condensateurs classiques	59
2	Les supercondensateurs	59
2.1	Historique	60
2.2	Principaux types de supercondensateurs	60
	2.2.1 Les supercondensateurs aux électrodes en charbons actifs	60
	2.2.2 Les supercondensateurs aux électrodes à base d'oxydes métalliques	61
	2.2.3 Les supercondensateurs utilisant des polymères conducteurs électroniques comme matériau d'électrodes	62
	2.2.4 Comparaison entre les différents types de supercondensateurs	62
2.3	Comparaison avec d'autres éléments de stockage	63
2.4	Applications des supercondensateurs	63
3	La modélisation des supercondensateurs	64
3.1	Les modèles de la double couche électrochimique	64
3.2	Impédance d'un supercondensateur	64
4	Méthodes de caractérisation des supercondensateurs	68
5	Choix d'un modèle	70
6	Mise en œuvre des supercondensateurs	74
6.1	Dispositif d'équilibrage des tensions	74
6.2	Choix du convertisseur servant d'interface avec le bus continu	75
	6.2.1 Les différentes solutions	75
	6.2.2 Le hacheur deux quadrants réversible en courant	76
7	Conclusion	77

	Chapitre 4	79
	L'hybridation et la gestion de l'énergie	
↑	Simulations avec modèles quasi-statiques pour la source d'énergie	79
	1.1 Principe de l'hybridation	79
	1.2 Description du véhicule	79
	1.2.1 Le groupe motopropulseur	81
	1.2.2 Le groupe électrogène à pile à combustible	81
	1.2.3 Les supercondensateurs	82
	1.3 Le logiciel Advisor	82
	1.4 Les modèles des éléments de la chaîne de traction	84
	1.4.1 Le groupe motopropulseur	84
	1.4.2 Le groupe électrogène à pile à combustible	84
	1.4.3 Les supercondensateurs	87
	1.4.4 Le hacheur servant d'interface entre le GE à PAC et les supercondensateurs	87
	1.5 Intérêt de l'hybridation du GE à PAC	88
	1.6 Première stratégie	89
	1.6.1 Principe général	89
	1.6.2 Détermination de la consigne de puissance du GE à PAC en phase de fonctionnement	90
	1.6.3 Mise en fonctionnement et arrêt du GE à PAC	93
	1.6.4 Récapitulation des paramètres de la stratégie de gestion	96
	1.6.5 Simulations sur profils de mission	96
	1.6.6 Optimisation du choix des valeurs des paramètres de contrôle	98
	1.6.7 Taux d'hybridation	102
	1.7 Seconde stratégie	104
	1.7.1 Problème	104
	1.7.2 Introduction de la notion de consommation équivalente instantanée	105
	1.7.3 Correction de l'état de charge	109
	1.7.4 Evolutions possibles de la loi de gestion de l'énergie	112
	1.8 Conclusion et perspectives	112
↓	Simulations avec modèles dynamiques pour la source d'énergie	113
	2.1 Description du véhicule	113
	2.1.1 Architecture de la chaîne de traction	113
	2.1.2 Description générale du GE à PAC	114
	2.1.3 Description du dispositif tampon de stockage de l'énergie	115
	2.2 Modélisation de la chaîne	115
	2.2.1 Description du modèle global	115
	2.2.2 Modèle du GE à PAC développé par le CEA	117
	2.2.3 Modèle du banc de supercondensateurs	117
	2.2.4 Modèle des convertisseurs	118
	2.2.5 Modèle du groupe motopropulseur	119

2.2.6	Modèle de la transmission	120
2.2.7	Modèle du châssis	120
2.3	Résultats sur un profil de mission donné	121
2.4	Cas particulier du démarrage	125
2.5	Conclusion	126

Chapitre 5

Conception et réalisation d'un démonstrateur Robot mobile à pile à combustible

127

1	Structure initiale du robot mobile	127
2	Hybridation par une pile à combustible	128
2.1	Description de la pile	129
2.2	L'interface pile – batteries	129
2.2.1	La topologie du convertisseur électronique de puissance	129
2.2.2	Protection de la pile	130
2.2.3	La commande	130
3	Réalisation du démonstrateur	132
3.1	Performances du hacheur	132
3.2	Les premiers essais sur banc	133
3.2.1	La réponse à une consigne de courant en créneau	133
3.2.2	Les formes d'ondes dans le circuit électrique	134
4	Travaux de modélisation de la chaîne de traction	135
4.1	Modélisation hautes fréquences	136
4.2	Modélisation moyennes fréquences	137
4.2.1	La pile	137
4.2.2	Les groupes motopropulseurs	140
4.2.3	La chaîne de traction	142
4.3	Simulation sur des profils de mission	145
4.3.1	La pile	145
4.3.2	Les groupes motopropulseurs	148
4.3.3	Le modèle global de la chaîne de traction	150
5	Conclusion et perspectives	151

Conclusion générale **153**

Bibliographie **157**

Annexes **169**

Introduction et contexte de l'étude

Lors des prochaines décades, l'hydrogène pourrait être amené à prendre une place plus grande dans le domaine de l'énergie. Les raisons à cela sont multiples.

D'une part, la demande mondiale d'énergie poursuit sa croissance et les réserves en combustibles fossiles ne sont pas inépuisables. Il convient donc d'optimiser leur utilisation en augmentant l'efficacité globale des chaînes de production d'énergies secondaires telles que l'électricité.

D'autre part, les zones productrices et consommatrices d'énergies primaires ont des localisations sensiblement différentes. Des pays comme la France souhaitent jouir d'un taux d'indépendance énergétique maximal, pour des raisons financières et politiques, liées aux risques existant parfois en période de tension internationale.

Les consommateurs d'énergie sont aussi des citoyens de plus en plus sensibilisés à l'impact de la production d'énergie sur l'environnement. Cette prise de conscience a des répercussions sur la définition par les pouvoirs publics des politiques énergétiques. La lutte contre la pollution et les changements climatiques qu'elle engendre est ainsi devenue une priorité dans les politiques de l'environnement, de l'énergie et de la recherche des états, même s'il existe des débats sur les mesures à prendre pour atteindre les objectifs souhaités. L'utilisation des énergies fossiles, du charbon en particulier, provoque des dommages importants sur la santé humaine et a un impact sur le réchauffement planétaire. De nouvelles technologies énergétiques, plus propres et plus efficaces devant notamment permettre une réduction des émissions de gaz à effet de serre sont à promouvoir [cf Annexe à l'introduction]. Des actions sont menées dans ce sens. Elles concernent les piles à combustible, la bioélectricité (biomasse et déchets pour la production d'électricité et de chaleur), l'intégration des sources d'énergie renouvelable et la production décentralisée, les combustibles plus propres pour les transports, le stockage de l'énergie, le photovoltaïque et l'éolien. La minimisation des coûts et la capacité de ces nouveaux concepts à pénétrer le marché sont soigneusement prises en compte.

Le domaine des transports

Le pétrole couvre 95% des besoins dans ce secteur. La consommation d'énergie liée aux transports représente en France le quart de la consommation totale et cette part est celle qui augmente la plus vite. Les constructeurs automobiles parviennent à rendre les véhicules thermiques plus propres en les dotant de nouveaux moteurs plus sobres, de pots catalytiques, de filtres à particules. L'introduction de ces nouvelles technologies a engendré une décroissance significative des émissions de polluants tels que le SO₂, le CO, les hydrocarbures totaux (HC), les NO_x, les particules et a permis de respecter les normes Euro1, Euro2 et Euro3 édictées par l'Union Européenne. Ceci malgré l'accroissement simultané des masses et puissances des véhicules, malgré la généralisation des éléments de confort tels que la climatisation. Les innovations technologiques à venir, comme la commande électrique des soupapes sur les moteurs, et l'apparition des véhicules hybrides [Fonseca][Benedittis] devraient permettre de réduire encore les consommations. Des véhicules tout électrique sont également d'ores et déjà proposés à la vente mais les performances limitées de leurs batteries les cantonnent à des marchés de niche.

L'évolution de la qualité de l'air, en termes de concentration de polluants, montre que l'émission de CO₂ constitue à présent le principal défi des transports face à la pollution de l'air [INRETS C-VELEC]. Le transport est le secteur qui génère la plus forte augmentation

d'émissions de CO₂ : une voiture à moteur thermique relâche dans l'atmosphère environ une tonne de CO₂ tous les 5000 km. Une rupture de technologie semble inévitable.

Le véhicule à pile à combustible

Alimenté directement en hydrogène, il n'engendre aucune pollution atmosphérique locale et est très peu bruyant. Il s'avère donc être un candidat de choix dans le contexte considéré.

Les piles à combustible sont encore à ce jour des sources à fort courant et à faible niveau de tension. Leur utilisation rationnelle dans des chaînes de traction de véhicule passe souvent par une élévation du niveau de tension au moyen de convertisseurs statiques adaptés. Dans le but d'optimiser ces chaînes de façon globale, il faut aussi se poser la question de l'hybridation de la pile par un dispositif tampon permettant le stockage intermédiaire de la puissance. En effet, la source d'énergie embarquée doit à la fois fournir une énergie suffisante pour assurer l'autonomie du véhicule et délivrer une puissance importante lors des phases transitoires, correspondant à une accélération ou à un franchissement de pente. La source doit donc répondre à ces deux besoins différents, tout en respectant des critères de masse et de volume acceptables. Une solution consiste à effectuer un découplage source d'énergie / source de puissance. Des composants aux caractéristiques adaptées sont alors associés à ces deux sources : groupe électrogène à pile à combustible (GE à PAC) et dispositifs tampons tels que les supercondensateurs. La pile à combustible utilisée dans les transports est le plus souvent de type PEM (à membrane échangeuse de protons) ; elle présente l'avantage de fonctionner à basse température et d'avoir un électrolyte solide. L'utilisation des supercondensateurs est particulièrement intéressante du fait que ce sont des composants qui ont une importante capacité à accepter ou à restituer de fortes énergies dans des durées très brèves.

Les GE à PAC peuvent être utilisés dans les véhicules de différentes manières. Soit ils sont placés en association avec une batterie à la capacité très limitée, comparable à celle des véhicules thermiques, et uniquement destinée à assurer le démarrage des auxiliaires du groupe. Soit ils sont associés à d'autres éléments de stockage de l'énergie (un stack de batteries plus ou moins important par exemple) et les deux composantes de la source hybride délivrent ensemble de l'énergie au groupe motopropulseur. L'architecture choisie et le degré d'hybridation conditionnent en grande partie le mode de fonctionnement du GE à PAC. Celui-ci peut être amené à fournir une dynamique de puissance importante ou bien, à l'inverse, à fonctionner en tant que prolongateur d'autonomie : il recharge alors les batteries en délivrant une puissance relativement faible et plus ou moins constante. L'hybridation du GE à PAC peut également permettre d'avoir recours à un GE plus petit et donc moins onéreux. Compte tenu du prix encore élevé à ce jour d'un stack de pile, l'hybridation pourrait permettre la mise sur le marché des premiers véhicules à PAC.

Cette thèse a pour objectif d'apporter des éléments de réponse sur la nécessité ou non d'hybrider un GE à PAC. Les travaux de modélisation et de simulation réalisés, des différents organes de la chaîne de traction, ainsi qu'une réalisation expérimentale doivent mettre en avant les inconvénients, les avantages de l'hybridation et permettre de mieux cerner les difficultés techniques concernant la mise en œuvre d'un GE à PAC dans un petit véhicule. La simulation et sa validation expérimentale pourront servir à l'élaboration finale d'un outil d'aide à la décision destiné à concevoir des chaînes de traction intégrant un GE à PAC.

Le travail que nous avons entrepris a consisté dans un premier temps à vouloir modéliser, finement et séparément, chacun des éléments électriques de la chaîne de traction (moteur à courant continu sans balais, onduleur triphasé et sa commande optimisée pour les modes accélération et freinage, hacheur, supercondensateurs) à partir des lois physiques qui les régissent. De ces modèles ont été issus, dans un second temps, des modèles simplifiés, quasi-statiques. Pour le groupe électrogène à pile à combustible (GE à PAC), nous avons eu recours

en première approche à un modèle statique simple, qui nous a néanmoins permis de prédire qualitativement sur un cycle de roulage temps – vitesse les grandeurs électriques mises en jeu dans la pile.

La modélisation du GE à PAC a ensuite été effectuée en collaboration avec le CEA Grenoble (DRT – DTEN/SCSE), particulièrement compétent dans ce domaine. Le modèle dynamique et détaillé du GE à PAC dont nous avons disposé a été inséré dans un modèle complet de chaîne de traction à source hybride, développé dans l'environnement Matlab Simulink. Ce modèle, qui prend en compte à la fois des processus électrique, thermique, hydraulique et chimique, doit permettre d'obtenir des résultats de simulation plus réalistes lorsque les différents systèmes sont soumis à des gradients de courant, de température importants.

Nous avons ensuite équipé un prototype de robot mobile d'une source hybride PAC – batteries. Cette réalisation expérimentale doit permettre la validation du travail de modélisation et de simulation entrepris en commun par le CEA et par le LEG.

Ce travail de thèse comporte cinq parties.

- Dans le premier chapitre, nous commençons par des descriptions assez générales de la filière hydrogène et de la pile à combustible. Un bref historique de la pile est fait ; il est suivi de l'énoncé de son principe de base et de ses différents champs d'applications. Les principaux phénomènes physiques qui ont lieu dans les différentes parties constituant une pile à membrane échangeuse de protons sont alors décrits de manière qualitative ; peu d'équations sont posées dans un premier temps. Nous faisons également une description globale des différents sous-systèmes composant un groupe électrogène à pile à combustible.

- Dans le second chapitre, nous nous intéressons plus en profondeur à la modélisation de la pile. Tout d'abord, nous rappelons qu'il existe plusieurs types de modélisation d'une pile à combustible. Nous entreprenons ensuite d'établir, grâce à l'étude de mécanismes physiques, sa réponse électrique en stationnaire, qui se traduit par une relation courant-tension appelée courbe de polarisation. Nous donnons alors des éléments permettant d'obtenir la réponse hydraulique de la pile. Nous montrons comment il est envisageable, à la manière des électrochimistes, d'obtenir la réponse électrique de la pile en dynamique. Finalement, nous répertorions les modèles de pile avec lesquels nous avons travaillé, en prenant soin de définir leur champ privilégié d'application.

- Le troisième chapitre est consacré à la seconde composante de la source hybride : les supercondensateurs. Un petit historique est tout d'abord donné. Les supercondensateurs sont ensuite rapidement comparés à d'autres formes de stockage de l'énergie. Les principaux phénomènes physiques sur lesquels repose la technologie des supercondensateurs sont alors décrits, à savoir la double couche et le comportement électrique type ligne de transmission. Une modélisation du supercondensateur est proposée à partir de données collectées à la fois expérimentalement et issues d'une recherche bibliographique. Nous concluons ce chapitre en proposant un degré de modélisation du supercondensateur adapté à l'application envisagée.

- Dans le quatrième chapitre, nous présentons le concept d'hybridation d'un groupe électrogène à pile à combustible par supercondensateurs. Dans un premier temps, deux stratégies de gestion de l'énergie sont mises au point grâce au logiciel Advisor. Dans un second temps, une simulation de chaîne de traction à source hybride est proposée ; elle fait appel au modèle dynamique du GE à PAC développé par le CEA. Nous montrons ainsi par la simulation quels peuvent être les avantages et les inconvénients de l'hybridation.

- Dans le cinquième chapitre, nous présentons notre démonstrateur pile à combustible, conçu sur la base d'un robot mobile autonome.

Chapitre 1

La pile à combustible, un convertisseur d'énergie performant

1 L'hydrogène, une nouvelle houille blanche ?

Certes, l'atome d'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers [AFH2] ; on le trouve dans l'eau (lacs, rivières, océans...) et dans les combustibles fossiles mais le gaz hydrogène (ou dihydrogène), sous sa forme moléculaire, n'existe quant à lui quasiment pas dans la nature. Comme l'électricité, l'hydrogène doit être produit à partir de différentes sources d'énergie primaire, fossiles et non fossiles. L'inconvénient majeur de l'électricité réside dans la difficulté à la stocker en grande quantité. Assurant une fonction de stockage de l'énergie, l'hydrogène pourrait s'imposer comme un second vecteur énergétique, complémentaire de l'électricité, conduisant à des rendements élevés en limitant les réactions secondaires à sa transformation en eau (oxydation ou combustion) et donc les émissions polluantes [Alleau – C-VELEC]. Les piles à combustible assureraient la conversion de l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique. La production et le stockage d'hydrogène permettraient par exemple d'effectuer un découplage dans le temps entre la consommation et la production d'électricité à partir d'énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne. Le choix des modes de production, de stockage et de distribution conditionnera le développement de la filière hydrogène [cf Annexe 1.1].

2 La pile à combustible

Si l'hypothèse du choix de l'hydrogène comme nouveau vecteur d'énergie est retenue, la pile à combustible s'imposera comme le convertisseur le plus performant de l'hydrogène en énergie utilisable (électricité et chaleur).

2.1 Historique

L'hydrogène a été identifié par Cavendish en 1766. Meunier et Lavoisier ont mis au point sa préparation en 1784. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir W. Grove expérimente en 1839 la première pile à combustible hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine. En 1895, une pile à combustible charbon – air d'une puissance de 1,5 kW fut construite par W. W. Jacques [J. de Phys. IV]. En 1930, F. T. Bacon travailla sur une pile hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux. Les piles à combustible ont ensuite fait l'objet de nombreux travaux dans les années 60 et 70, qui ont abouti aux applications spatiales telles que l'alimentation en énergie électrique des capsules Gemini (pile PEM – à Membrane Echangeuse de Protons), Apollo (pile alcaline) et de la navette spatiale. Au début des années 70, avec la mise au point de membranes polymères solides échangeuses de protons (Nafion), par Dupont de Nemours, la technologie des piles PEM connut un développement important. Un contrat avec le département canadien de la défense pour la

propulsion d'un sous-marin de poche est à l'origine des recherches sur les PAC effectuées dans les années 80 par la société Ballard, aujourd'hui leader dans le domaine de la pile à membrane échangeuse de protons (PEM). Les travaux réalisés sur les matériaux mis en œuvre dans les piles ont ensuite donné lieu à des réalisations plus compactes et ont alors permis d'envisager des applications potentielles dans le domaine de la fourniture d'énergie délocalisée et dans celui des transports. Depuis une dizaine d'années, les colloques scientifiques sur les piles à combustible se multiplient. Des petites unités de production d'électricité et de chaleur à partir d'une pile à combustible sont implantées un peu partout dans le monde. Les grands constructeurs automobiles ont désormais tous présenté un ou plusieurs démonstrateurs à pile à combustible. Nous présentons dans l'annexe 1.2 quelques exemples d'utilisations possibles de la PAC dans les domaines des applications portables, du stationnaire et des transports.

2.2 Principe de base

La pile à combustible permet la conversion directe en énergie électrique de l'énergie libre d'une réaction chimique d'oxydo-réduction. Comme une batterie ou un accumulateur, une cellule de pile à combustible comporte deux électrodes. L'électrode négative est le siège de la réaction d'oxydation du carburant, généralement l'hydrogène. Du côté de l'électrode positive a lieu la réaction de réduction du comburant, généralement l'oxygène de l'air. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte. Dans le cas d'une pile de type PEM, une membrane solide assure la fonction d'électrolyte ; les faces des électrodes sont recouvertes par un catalyseur, le platine. L'ensemble électrode négative – électrolyte – électrode positive constitue le cœur de pile. L'alimentation de celui-ci en réactifs se fait par l'intermédiaire de plaques distributrices. Le carburant et le comburant sont fournis à la pile dans des conditions de pression, température, hygrométrie et pureté définies, de façon continue pour assurer la production du courant.

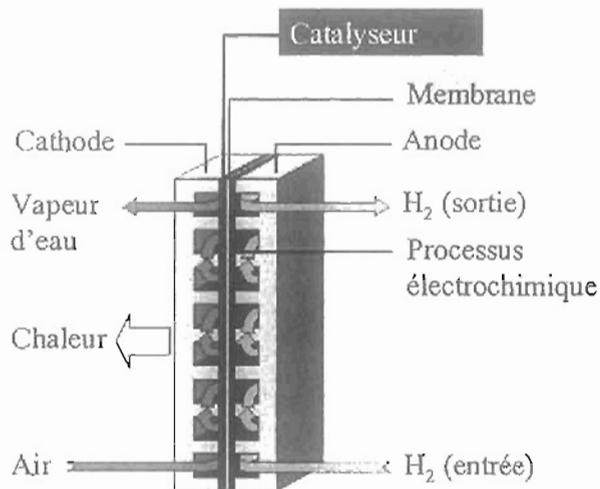
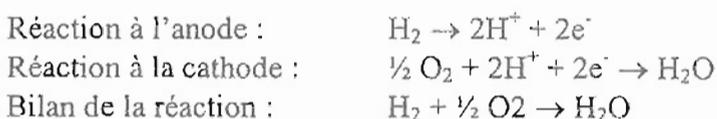


Figure 1.1 : principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEM

Selon le type de pile, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient mais le principe général demeure inchangé. La réaction globale d'une pile à combustible de type PEM peut s'écrire de la manière suivante :



La différence de potentiel aux bornes de chaque cellule de pile est faible ; en fonctionnement, elle est inférieure au volt. Pour la plupart des applications, il est donc nécessaire de constituer un empilement de cellules, communément appelé stack, pour disposer d'un niveau de tension suffisant.

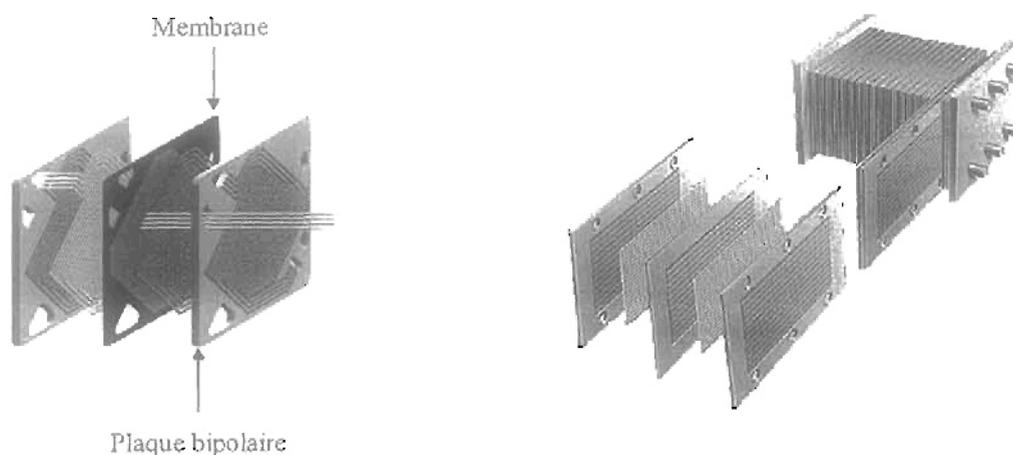


Figure 1.2 : schémas représentant une cellule et un stack

Dans une pile à combustible, les fonctions alimentation en réactifs et transformation de l'énergie chimique en énergie électrique sont clairement dissociées. Aussi l'autonomie d'une pile alimentée en air n'est-elle liée qu'à la taille du réservoir contenant le carburant. C'est là un intérêt majeur de la pile à combustible par rapport à une batterie qui ne peut contenir en elle qu'une quantité limitée de réactifs. D'ailleurs, les piles à combustible sont caractérisées par la puissance délivrée par unité de surface d'électrode, ou bien par unité de volume ou de masse, alors que les batteries sont elles caractérisées par la quantité d'électricité volumique ou massique stockée.

2.3 Les différents types de PAC

Il existe différents types de piles à combustible qui se différencient essentiellement par la nature de l'électrolyte utilisé et par la température de fonctionnement [Prigent] :

- pile à combustible à acide phosphorique (PAFC),
- pile à combustible à électrolyte alcalin (AFC),
- pile à combustible à carbonate fondu (MCFC),
- pile à combustible à oxyde solide (SOFC),
- pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC),
- pile à combustible à méthanol directe (DMFC).

Chaque type de pile peut avoir des domaines privilégiés d'applications [cf Annexe 1.4]. Les piles fonctionnant à haute température ont pour avantage de ne pas utiliser de catalyseur noble et d'utiliser directement des composés hydrogénés comme combustible. Les principaux inconvénients rencontrés sont liés à la technologie de leurs matériaux soumis à des températures élevées et à un temps de mise en fonctionnement long dû à la montée en température. Les piles à basse température ne sont pas soumises à ces problèmes mais elles utilisent des catalyseurs nobles (platine) chers et sensibles à l'empoisonnement, notamment par le monoxyde de carbone et certains composés soufrés. Ceux-ci agissent comme des

polluants et empêchent la réaction chimique de se dérouler de manière optimale. Pour des raisons principalement liées à la fiabilité et à des contraintes d'industrialisation en grande série, les piles possédant un électrolyte solide sont les plus attractives. Les piles PEM et les SOFC sont considérées comme étant les plus prometteuses. C'est la technologie PEM qui est retenue dans la plupart des programmes de recherche liés aux transports, à cause de sa température basse de fonctionnement moins difficile à gérer que la haute température des SOFC.

2.4 La pile PEM

2.4.1 Description d'une cellule

La figure suivante représente une cellule de pile à combustible PEM. Un stack est composé d'un empilement de cellules.

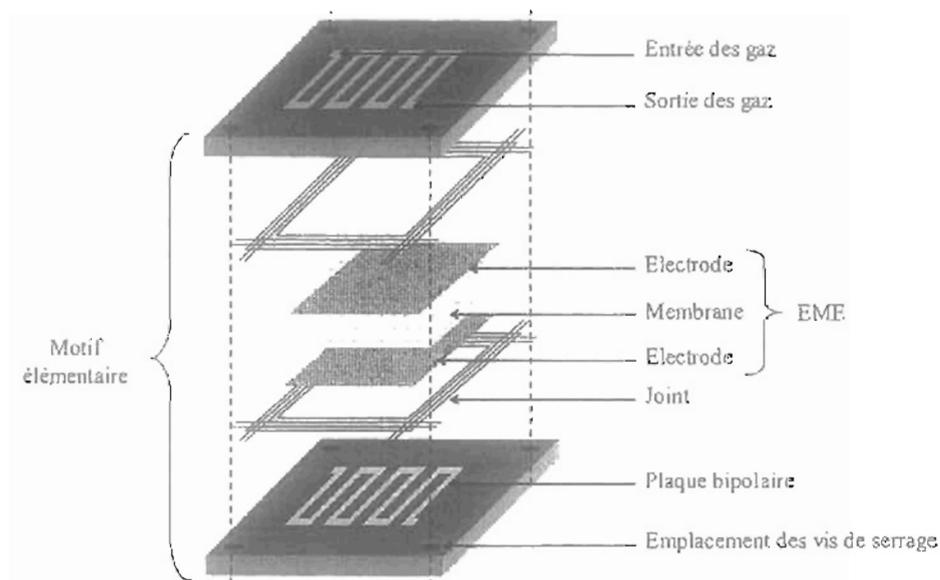


Figure 1.3 : exemple de schéma de montage d'une cellule de pile

La structure d'une cellule peut être classiquement divisée en 7 régions, chacune d'entre elles assurant des fonctions différentes (Figure 1.4).

- deux plaques permettant notamment l'amenée des gaz et la collecte du courant,
- deux couches hydrophobes assurant la distribution des gaz (couches de diffusion),
- deux zones actives contenant les électrocatalyseurs,
- la membrane ionomère constituant un électrolyte solide.

L'ensemble zone diffusionnelle – zone active constitue une électrode. L'ensemble électrode – membrane – électrode (EME) constitue le cœur de pile [Thèse Gerbaux].

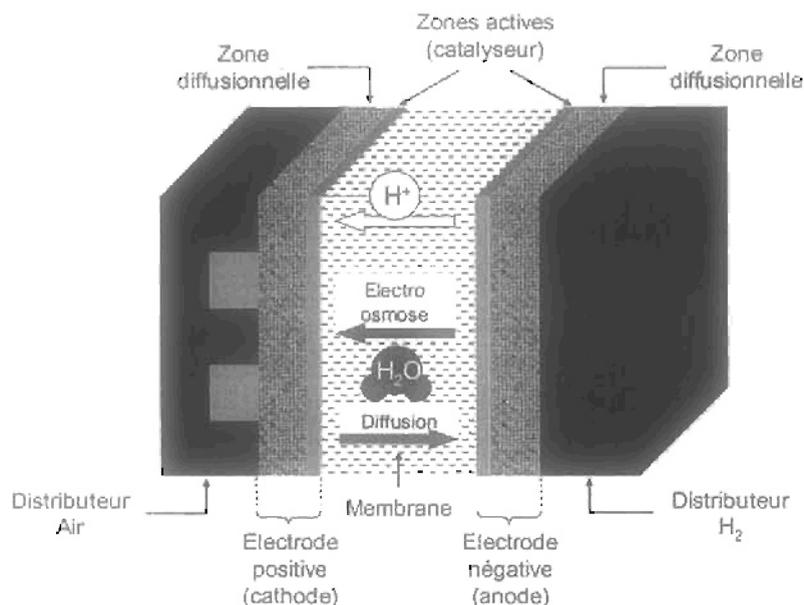


Figure 1.4 : schéma d'une cellule de pile, les 7 régions

a) Les plaques permettant l'amenée des gaz

Ces plaques assurent l'amenée des gaz, mais aussi la collecte du courant électrique (conductivité électrique des plaques supérieure à 10 S/cm) [Clefs CEA p 56]. Elles marquent la frontière entre deux cellules de pile et interviennent dans leur tenue mécanique. Elles assurent également la séparation des réactifs entre les deux cellules et doivent donc posséder une imperméabilité au gaz supérieure à celle de la membrane. Situées entre deux cellules, ces plaques prennent le nom de plaque bipolaire ; l'alimentation en réactifs se fait sur chacune de leurs deux faces. Aux extrémités du stack, les plaques sont dites monopolaires. Ces plaques interviennent également dans l'évacuation de la chaleur due aux réactions d'oxydoréduction. Les plaques sont généralement en graphite non poreux (imprégnation de résine). Des canaux usinés dans ces plaques, à la géométrie particulière, permettent la circulation des gaz. Ce sont des pièces très coûteuses que l'on aimerait remplacer par des pièces moulées mieux adaptées à une fabrication en série ; le CEA développe des plaques bipolaires à base de composites organiques et utilise des matériaux thermoplastiques ou thermodurcissables. Des concepts de plaques réalisées en acier inoxydable sont également proposés ; utilisées sous forme de feuilles minces, elles peuvent être mises en forme par emboutissage. Le fabricant de pile italien Nuvera propose un concept de plaque alternatif, sans canaux : c'est une mousse métallique qui assure la distribution des gaz à l'anode et à la cathode. Le métal constituant la mousse véhicule les électrons tandis que le gaz circule dans l'espace poreux (porosité supérieure à 90%).

Les plaques doivent en outre évacuer efficacement les gaz non consommés et l'eau produite par la réaction. Le concept actuel mis en œuvre est basé sur une évacuation dynamique de celle-ci par un excès de gaz. La géométrie habituellement adoptée est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque. Le nombre de canaux, leurs dimensions, conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule, ainsi que la résistance au transfert d'électrons vers la zone diffusionnelle.

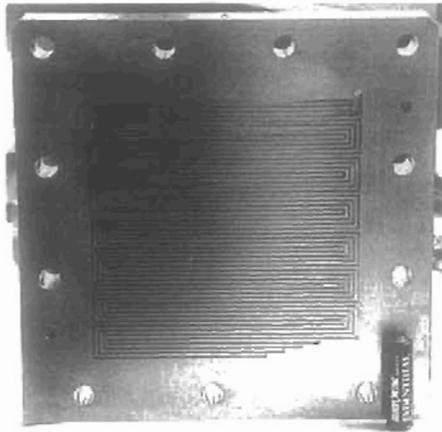


Figure 1.5 : plaque à canaux

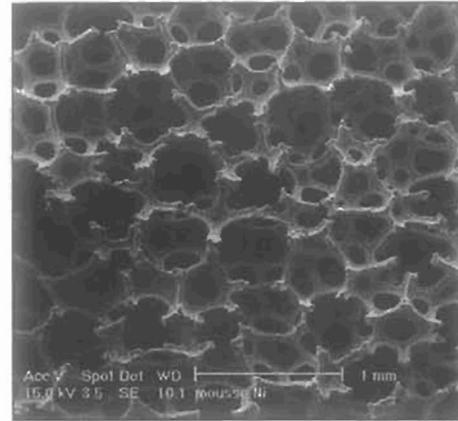


Figure 1.6 : distributeur de gaz à poreux visualisé au microscope électronique à balayage

b) Les électrodes

Les électrodes doivent offrir la plus grande surface d'échange possible avec les gaz. Elles sont constituées d'un feutre ou d'un papier de carbone (100 à 300 μm d'épaisseur) dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite d'une pâte contenant du carbone platiné, d'un polymère hydrophobe : du polytetrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon).

Pour simplifier, on peut considérer que les électrodes sont constituées de deux couches : la couche diffusionnelle et la couche active.

La zone diffusionnelle

Les espèces chimiques volumiques peuvent se déplacer par migration électrique (sous l'effet d'un champ électrique), par diffusion chimique, convection mécanique ou thermique.

La diffusion est un déplacement d'espèces chargées ou non, créé par un gradient de potentiel chimique. Lorsqu'une hétérogénéité est produite dans un milieu par une source ou un puits de matière, le milieu tend à retrouver son homogénéité par l'intermédiaire de ce déplacement. Les espèces se déplacent en sens inverse du gradient de potentiel chimique.

La convection naturelle ou forcée est un transport d'espèces créé par le déplacement naturel ou forcé du milieu.

La zone diffusionnelle assure l'approvisionnement de la zone active en gaz réactif hydraté. Cette alimentation en gaz doit être la plus uniforme possible sur la surface de l'électrode afin d'assurer l'alimentation de la plus grande partie possible du catalyseur (platine) en réactifs et d'éviter ainsi les points chauds dus au caractère exothermique de la réaction électrochimique.

Les matériaux de la zone diffusionnelle assurent la conduction électrique entre la zone active et les plaques amenant le courant. La couche de diffusion a un rôle très important dans la mesure où elle garantit, grâce au caractère hydrofuge du PTFE, une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction, en particulier à la cathode. Une accumulation d'eau liquide augmente la résistance au transport des espèces gazeuses à travers la couche de diffusion et peut même interrompre la réaction : c'est le phénomène de noyage.

Enfin, les composants de la zone diffusionnelle doivent avoir une bonne inertie chimique dans ce milieu très corrosif.

La zone active

La zone active est le lieu des réactions électrochimiques. C'est une zone poreuse constituée :

- de nano-particules de catalyseur platine, dont le rôle est de faciliter les échanges électroniques

- de noir de carbone (Vulcan ou graphite), conducteur électronique support de l'électrocatalyseur (platine),
- de PTFE qui permet de jouer sur l'hydrophobicité et la création de pores à gaz,
- et de l'électrolyte polymère solide (Nafion) [Thèse Bultel].

La couche active correspond à la zone de couplage entre les phénomènes électriques, chimiques et de transfert de masse. Elle doit à la fois assurer le transport des espèces dissoutes en solution par diffusion, la migration des protons et le transfert électronique par le biais du carbone. Cette mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur s'effectue au point dit de triple contact. Ce contact triple est nécessaire à la catalyse de la réaction électrochimique. Il n'a lieu que si l'électrolyte (Nafion hydraté) recouvre le catalyseur (platine) et que le gaz diffuse à travers lui pour atteindre le site catalytique et céder ou recevoir ses électrons.

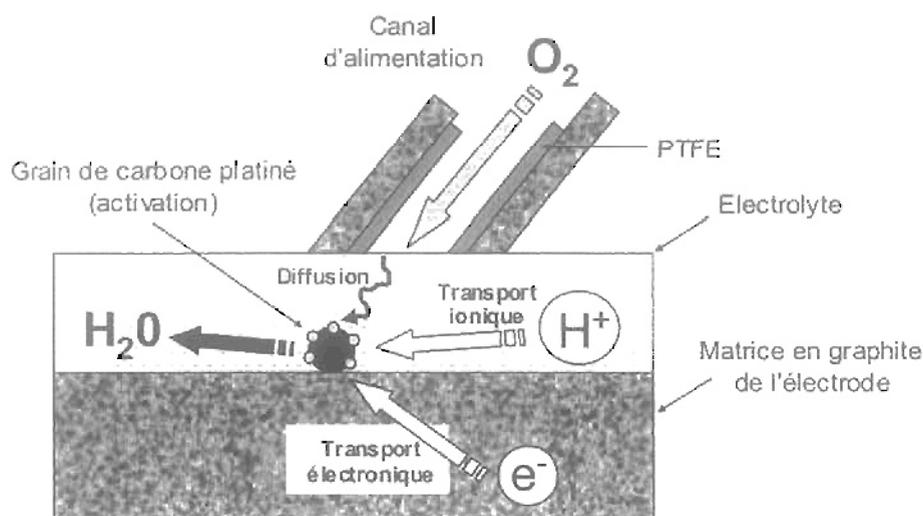


Figure 1.7 : exemple de mécanisme de catalyse autour du triple contact (côté cathode) [Thèse Gerbaux p 20]

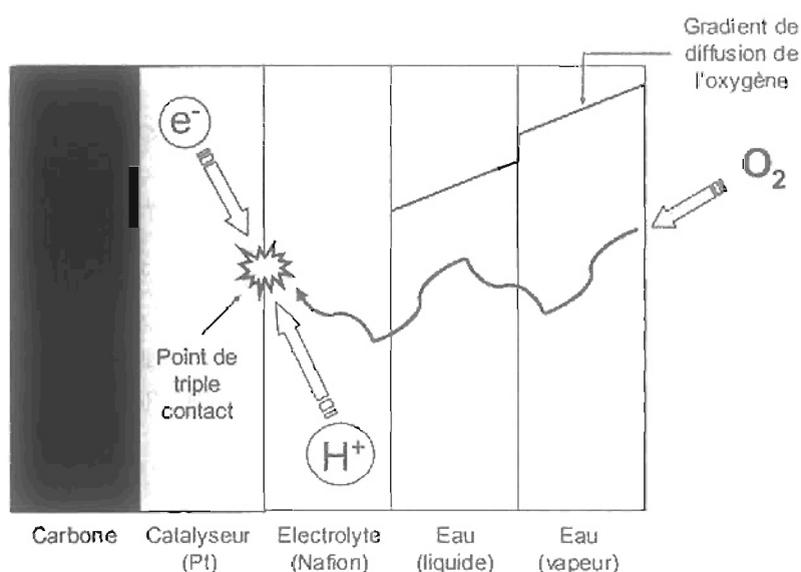


Figure 1.8 : représentation schématisique du point de triple contact (côté cathode) [DRU Toulouse]

La plaque bipolaire alimente l'électrode en réactif. Celui-ci se propage dans la zone diffusionnelle de l'électrode puis dans les pores de la zone active. Le réactif entre en solution dans l'eau des pores de l'électrolyte contenu dans la zone active. Il diffuse dans la zone active jusqu'au grain de platine. Les protons et les électrons sont transportés respectivement dans l'électrolyte et dans les conducteurs électroniques (carbone platiné, feutre de carbone). La réaction se déroule à la surface du catalyseur.

La plus ou moins grande difficulté avec laquelle se réalisent les différents processus diffusionnels et réactionnels de catalyse se traduit par des surtensions (ou pertes) d'activation à la cathode et à l'anode. Les performances des cellules des piles PEM sont très fortement limitées par le mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode. L'utilisation du platine a pour but d'augmenter les vitesses ou cinétiques des réactions chimiques à l'interface électrolyte-catalyseur ; ces vitesses sont multipliées par 10 en présence de platine. Il en résulte un abaissement de la barrière de potentiel. La minimisation de la quantité de platine utilisé (actuellement environ 0.4 mg/cm^2 , environ 1 g de platine par kilowatt de puissance) et l'optimisation de son emploi passe par le bon choix de la taille de ses particules, par sa répartition, par la prise en compte d'effets géométriques à l'échelle locale, par la géométrie de la couche active (épaisseur, porosité) [Thèse Bultel].

c) La membrane électrolytique

La membrane est située entre les deux zones actives des deux électrodes.

Elle assure la migration des protons H^+ de l'anode vers la cathode. Sa conductivité protonique est de l'ordre de 10^{-1} S/cm .

Elle est également traversée par de l'eau. Le transport de l'eau est régi par deux mécanismes :

- l'électro-osmose qui correspond à l'entraînement de molécules d'eau par les ions H^+ , migrant de l'anode vers la cathode,
- l'apparition d'un gradient de concentration en eau aux bornes de la membrane, conduisant généralement à une diffusion de la cathode vers l'anode.

Cette membrane électrolytique est de type acide, ce qui évite les problèmes de carbonatation rencontrés avec les piles alcalines mais rend impossible l'utilisation de catalyseurs au nickel. Seul le platine conduit à l'obtention de densités de courant importantes.

Elle est constituée d'un matériau polymère perfluoré sur lequel sont greffés des groupements sulfonates SO_3^- , par exemple le Nafion. Très hygroscopique, la membrane doit rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions H^+ associés aux groupements sulfonates SO_3^- [cf Annexe 1.5]. La capacité à gonfler en absorbant d'importantes quantités d'eau est une des propriétés les plus remarquables du Nafion. Le taux de gonflement de la membrane est représenté par la valeur caractéristique λ qui est le nombre de molécules d'eau présentes dans la membrane par site sulfonate. Cette hydratation s'accompagne d'une forte variation des dimensions de la membrane. Ainsi, dans le cas du Nafion 117, l'épaisseur de la membrane passe de $1.78 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ (à l'état sec, λ faible) à $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ (à l'état humide, λ grand) pour un gonflement de 20 molécules d'eau par groupement sulfonates, soit une augmentation de l'épaisseur de 40 %. La conductivité ionique d'une membrane chargée en protons H^+ est au moins multipliée par 10 lorsqu'on passe de l'état sec à l'état gonflé d'eau liquide. La figure suivante illustre cette dépendance.

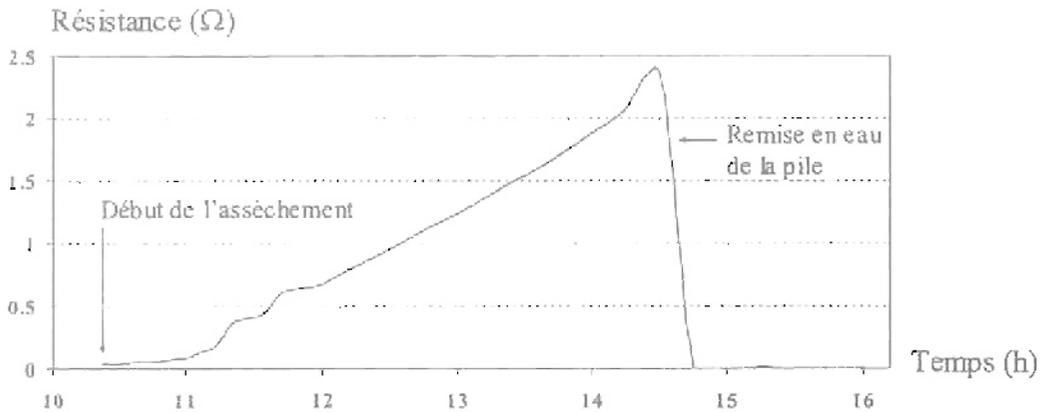


Figure 1.9 : essai d'assèchement, mesure par impédancemétrie de la résistance d'un stack de pile PEM [T. Pascal]

Lors de l'essai d'assèchement réalisé par Thierry Pascal au CEA sur une pile De Nora 5 kW, la résistance du stack est passée d'une valeur de 3 mΩ (membranes correctement humidifiées) à une valeur de 2.3 Ω en fin d'essai. Au cours de l'essai, la résistance du stack a donc été multipliée par 700 environ. Comme on le voit avec l'hydratation de la membrane, la gestion de l'eau a des conséquences déterminantes sur le rendement de la pile et sur celui du système pile à combustible.

La membrane a une autre fonction : elle sert également de séparateur entre les gaz réactifs. Ses perméabilités à l'hydrogène et à l'oxygène doivent être les plus faibles possibles. Dans le cas du Nafion, les perméabilités en gaz à 80 °C sont de $1.2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ pour le gaz hydrogène et de $4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ pour le gaz oxygène.

2.4.2 Caractéristique tension – courant d'une cellule

Le travail W , ou énergie électrique, fourni par une cellule de pile correspond au déplacement des charges électriques (ions et électrons) entre les deux niveaux de potentiel de ses électrodes. Il est égal à la variation d'enthalpie libre ΔG au cours de la réaction chimique effectuée.

$$W = -\Delta G \quad (1.1)$$

Seule l'énergie électrique correspondant au déplacement des électrons dans le circuit extérieur de la pile est récupérable. Le travail généré par le déplacement des électrons et des ions à l'intérieur de la pile est dissipé sous forme de chaleur. Dans le cas théorique d'une réaction réversible, où les pertes internes de la cellule (irréversibilités) peuvent être négligées, le travail maximal W_{max} que peut fournir la cellule s'écrit :

$$W_{\text{max}} = -\Delta G = nFE_{\text{max}} \quad (1.2)$$

Avec :

- F constante de Faraday (charge électrique d'une mole d'électrons = $A \times e = 96485 \text{ C}$)
- n nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire ($n = 2$).
- E_{max} tension maximale de la cellule en circuit ouvert [V]

$$\text{On a donc : } E_{\max} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.3)$$

La valeur de la variation d'enthalpie libre standard ΔG dépend de la température et de la forme, liquide ou gazeuse, de l'eau obtenue. La valeur de ΔG est issue de tables. Dans les conditions dites normales ou standard de pression et de température (10^5 Pa, 298.15 K ou 25 °C), la variation d'enthalpie libre standard est de -237 KJ/mole (Pouvoir de Combustion Supérieur – PCS ; higher heating value – HHV) ou de -229 KJ/mole (Pouvoir de Combustion Inférieur – PCI ; lower heating value – LHV) de dihydrogène consommée, selon que l'eau est obtenue respectivement sous forme liquide ou gazeuse. La tension maximale de la cellule dans les deux cas est donc la suivante :

$$E_{\max \text{ état standard}} = -\frac{-237.10^3}{2 \times 96485} = 1.23 \text{ V} \quad (\text{eau liquide}) \quad (1.4)$$

$$E_{\max \text{ état standard}} = -\frac{-229.10^3}{2 \times 96485} = 1.18 \text{ V} \quad (\text{eau sous forme de gaz}) \quad (1.5)$$

Pour estimer le potentiel thermodynamique d'équilibre à une température T quelconque (inférieure à 100°C), on peut utiliser la relation suivante (issue de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) [Thèse Gerbaux p 13] :

$$E^0 = E_{\max \text{ état standard}} + \frac{\Delta S_{\text{état standard}}}{2F} (T - 298.15) \quad (1.6)$$

$$\text{Dans les conditions standard : } \Delta S_{\text{état standard}} = -0.164 \text{ kJ}/(\text{molK}) \quad (1.7)$$

Si l'eau est obtenue sous forme liquide :

$$E^0 = 1.23 - 0.00085(T - 298.15) = 1.48 - 0.00085T \quad (1.8)$$

Cette tension maximale diminue donc lorsque la température augmente.

La loi de Nernst indique que la différence de potentiel à l'équilibre dépend simultanément de la pression des gaz et de la température, suivant la loi :

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P_0}} \right) \quad (1.9)$$

$$\text{Avec : } R = 8.314 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] \text{ ou [kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] \quad \text{et} \quad P_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

La tension E_{rev} correspond au potentiel thermodynamique réversible de la réaction. Quand la cellule débite un courant, la tension à ses bornes $U(I)$ est inférieure à E du fait des différentes pertes dues aux irréversibilités suivantes : surtensions d'activation à la cathode $\eta_{\text{act c}}(I)$ et à l'anode $\eta_{\text{act a}}(I)$, pertes ohmiques, limitations de potentiel dues aux problèmes de diffusion et

de noyage $\eta_{\text{diff et noyage}}(I)$. On appelle surtension la différence entre le potentiel d'équilibre E^0 et le potentiel effectif U de l'électrode.

$$U(I) = E_{\text{rev}} - \left| \eta_{\text{act a}}(I) \right| - \left| \eta_{\text{act c}}(I) \right| - R I - \left| \eta_{\text{diff et noyage}}(I) \right| \quad (1.10)$$

Les pertes d'activation sont plus importantes à la cathode qu'à l'anode.

Les pertes ohmiques traduisent les résistances aux transports des électrons et des protons. Les pertes relatives à la circulation des électrons sont localisées dans la partie conducteur électronique des électrodes, dans les plaques bipolaires et aux interfaces communes (résistances de contact). Les pertes relatives au transport des protons se situent dans l'électrolyte, que constitue la membrane, et dans la zone active des électrodes.

Les pertes ohmiques sont principalement localisées dans la membrane. Mais, aux fortes densités de courant, ce type de pertes devient également significatif dans les électrodes et à leur jonction.

Les limitations de potentiel dues à l'accumulation d'eau dans les pores des électrodes (noyage) et aux problèmes de diffusion apparaissent à fortes densités de courant.

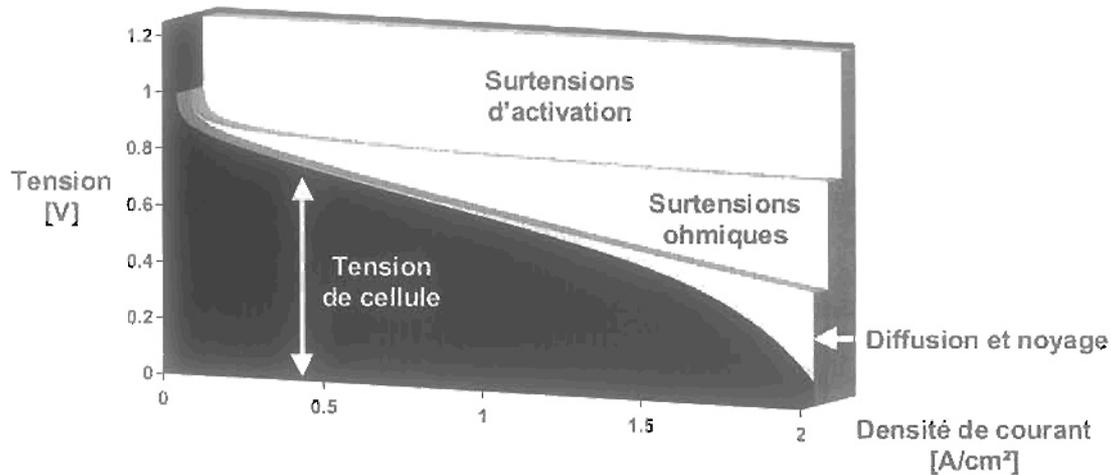


Figure 1.10 : exemple de courbe de polarisation d'une cellule de pile PEM hydrogène / air

La courbe de polarisation constitue une image du rendement de tension. L'augmentation des performances des piles PEM passe surtout par la diminution des surtensions à la cathode et de la résistance de la membrane.

2.4.3 Rendements de la pile PEM et du système pile

Le rendement énergétique d'une pile à combustible est défini comme le rapport entre l'énergie électrique produite W_e , directement utilisable, et l'énergie thermique (ΔH) qui serait libérée par la réaction chimique effectuée.

$$\text{rendement} = \frac{W_e}{\Delta H} \quad (1.11)$$

Le **rendement énergétique maximal** $\text{rdt}_{\text{rév}}$ correspond au rapport entre le travail maximal théorique fourni par une pile fonctionnant de manière réversible $W_{e_{\text{max}}}$ et la variation d'enthalpie ΔH au cours de la réaction.

à 25°C, eau obtenue sous forme liquide :

$$\text{rendement}_{\text{rév}} = \frac{W_{e_{\text{max}}}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-237}{-285} = 83\% \quad (1.12)$$

à 25°C, eau obtenue sous forme gazeuse :

$$\text{rendement}_{\text{rév}} = \frac{W_{e_{\text{max}}}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-229}{-242} = 95\% \quad (1.13)$$

Si la pile fonctionne avec une force électromotrice de 0.7V, le **rendement de tension** rendement_u sera, à 25°C et si l'eau est obtenue sous forme liquide :

$$\text{rendement}_u = \frac{0.7}{1.23} = 57\% \quad (1.14)$$

Le **rendement faradique** rendement_f permet de tenir compte du fait que le nombre d'électrons effectivement obtenu par mole de combustible ou de comburant consommée n'est pas toujours conforme aux calculs théoriques. Le bilan de rendement doit donc être multiplié par un coefficient prenant en compte le nombre réel d'électrons obtenus (cas d'une pile alimentée en méthanol). Dans la pile PEM alimentée en oxygène et hydrogène, on considère généralement que, du côté anodique, deux électrons sont obtenus par mole d'hydrogène consommée et donc : $\text{rendement}_f = 1$.

Le **rendement de matière** rendement_m est lié au taux de combustible fourni en excès à la pile pour prévenir tout déficit éventuel en réactifs susceptible de dégrader les performances. Le rendement de matière est habituellement proche de 95%.

Le **rendement du système** $\text{rendement}_{\text{sys}}$ prend en compte l'énergie qu'il faut dépenser pour le préconditionnement des réactifs, leur compression, pour l'électronique de contrôle... Une partie de la puissance brute délivrée par la pile sert au fonctionnement des auxiliaires (compresseurs, ventilateurs, circuit de refroidissement, valves...).

$$\text{rendement}_{\text{sys}} = \frac{P_{\text{nette}}}{P_{\text{brute}}} = \frac{P_{\text{brute}} - P_{\text{aux}}}{P_{\text{brute}}} \quad (1.15)$$

Le rendement global $\text{rendement}_{\text{GEàPAC}}$ d'un groupe électrogène à pile à combustible, composé de la pile elle-même et des auxiliaires nécessaires à son fonctionnement, est le produit des différents rendements énumérés ci-dessus :

$$\text{rendement}_{\text{GEàPAC}} = \text{rendement}_{\text{rév}} \times \text{rendement}_u \times \text{rendement}_m \times \text{rendement}_{\text{sys}} \quad (1.16)$$

A titre d'exemple, pour une pile hydrogène – oxygène (air) :

- fonctionnant à 25°C sous 0.7 V en rejetant l'eau formée à l'état gazeux
- avec un rendement faradique sur l'hydrogène égal à un

- ne consommant que 90 % de l'hydrogène admis pour éviter l'accumulation d'un taux trop élevé d'impuretés dans la pile
 - consommant 20 % de son énergie produite pour alimenter les auxiliaires
- le rendement électrique global du groupe électrogène serait :

$$\text{rendement}_{\text{GE à PAC}} = 0.95 \times 0.569 \times 1 \times 0.9 \times 0.8 = 39\% \quad (1.17)$$

Le calcul de la consommation (en g/s) en hydrogène et oxygène d'une cellule de pile à combustible s'effectue à partir du courant I débité :

$$\text{consommation}_{\text{H}_2} = \frac{IM_{\text{H}_2}}{2F} \quad (1.18)$$

$$\text{consommation}_{\text{O}_2} = \frac{IM_{\text{O}_2}}{4F} \quad (1.19)$$

Avec : M_{H_2} : masse molaire du dihydrogène (2 g/mol)
 M_{O_2} : masse molaire du dioxygène (2×16 g/mol)

2.5 Le groupe électrogène à pile à combustible

Le groupe électrogène pile à combustible (ou système pile) se compose de la pile et de composants auxiliaires destinés à la faire fonctionner. Ces derniers assurent notamment l'approvisionnement des réactifs, leur conditionnement, l'évacuation des produits et de la chaleur. Il est possible de décomposer le GE à PAC en plusieurs sous-systèmes assurant des fonctions de base. La figure ci-dessous fait apparaître ces principaux sous-systèmes.

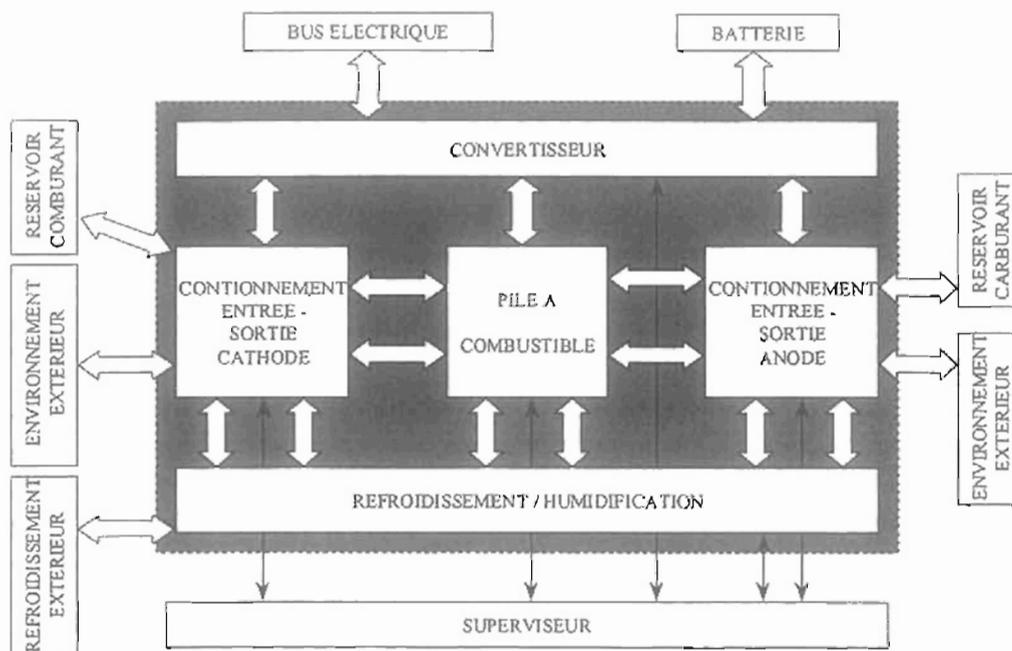


Figure 1.11 : Décomposition d'un GE à PAC en sous-systèmes [Soutenance Thèse poirot]

Nous décrivons quelques uns des sous-systèmes du GE à PAC.

2.5.1 Le conditionnement entrée-sortie cathode

La pile à combustible peut être alimentée directement en oxygène pur. Celui-ci est alors stocké sous pression dans un réservoir (cas des sous-marins par exemple). La pile à combustible peut également être alimentée en air. Dans ce cas, l'air est comprimé au moyen d'un compresseur ou bien pompé si la pile fonctionne à pression atmosphérique.

Le choix de la pression de fonctionnement a une influence sur le rendement de la conversion électrochimique (chapitre 2), sur le procédé d'humidification des réactifs et sur la consommation en énergie du compresseur (chapitre 4).

Un fonctionnement à haute pression permet d'obtenir de fortes densités de puissance pour la pile ; il facilite aussi la gestion hydrique et thermique. L'utilisation d'une turbine de détente en sortie cathode permet de récupérer jusqu'à 50 % de l'énergie de compression.

Un fonctionnement à basse pression conduit au niveau de la pile à un rendement en tension moins bon et oblige à augmenter la capacité de l'ensemble humidification / condensation. Par contre, à basse pression, l'ajout d'une turbine n'est plus nécessaire et le système s'en trouve simplifié.

L'air sort de la cathode saturé d'humidité et en présence d'un flux d'eau liquide.

2.5.2 Le conditionnement entrée-sortie anode

Le combustible utilisé au sein de la pile PEM est l'hydrogène. Il peut être stocké dans un réservoir ou bien produit à partir d'un hydrocarbure, généralement du méthanol, au moyen d'un reformeur.

Une alimentation en hydrogène pur permet l'optimisation de la quantité d'énergie embarquée : il est possible de faire réagir au moins 95 % de l'hydrogène embarqué. L'hydrogène non consommé correspond à des purges. La concentration d'hydrogène à l'anode dans le compartiment anodique n'est en effet limitée que par la présence de vapeur d'eau et éventuellement par la perméation d'azote venant du compartiment cathodique. Le circuit hydrogène peut intégrer une boucle de recirculation (avec pompe ou éjecteur).

Des humidificateurs et condenseurs peuvent être mis en œuvre (bus Ballard, Necar 1).

2.5.3 Le refroidissement et l'humidification

Dans un GE à PAC, les sources de chaleur sont nombreuses : pertes thermiques de la réaction électrochimique, échauffement de l'air lors du travail de compression, échauffement des organes électriques tels que les moteurs de pompes et les convertisseurs, chaleur libérée par les réactions exothermiques liées au processus de reformage. A contrario, des apports de chaleur sont nécessaires à l'humidification des gaz, aux réactions endothermiques dans le cas du reformage (vapo-reformage). Dans une pile PEM, il n'est guère envisageable d'effectuer des échanges de chaleur entre les sources et les puits de chaleur : ainsi, la chaleur due à la réaction dans la pile, maintenue à une température de 80 °C environ, ne permet-elle pas d'humidifier les réactifs. Le circuit de refroidissement d'un GE à PAC destiné à une application automobile est souvent complexe ; il peut être scindé en plusieurs circuits. Le problème du refroidissement de la pile doit être envisagé au-dessus d'une certaine puissance. Pour des piles dont la puissance est comprise entre 300 W et 1 kW, un refroidissement par air (convection) peut être effectué. Pour des piles dont la puissance est supérieure à 1 kW, le refroidissement est réalisé par un fluide.

Nous avons vu qu'il était impératif de préserver la charge en eau dans la membrane de la pile. Seule une membrane bien hydratée peut en effet correctement assurer la migration des protons H^+ . Et c'est à l'anode que l'assèchement de la membrane est le plus important, à cause de l'électro-osmose, et en particulier à fort courant. Cet assèchement peut également avoir lieu côté cathode, en particulier quand la pile est alimentée en air. Trop d'eau noie la zone active de l'électrode, ce qui gêne la diffusion des gaz. Ce phénomène est particulièrement sensible à la cathode, où se situe la production d'eau. Il convient donc souvent d'humidifier les gaz avant leur entrée dans la pile.

Le refroidissement de la pile et l'hydratation de la membrane sont deux problèmes qui peuvent être traités séparément ou bien de façon couplée. Différentes configurations permettant d'assurer l'apport, l'évacuation de l'eau et le refroidissement peuvent être envisagées [Analyse énergétique - Poirot] :

- Configuration A : les gaz sont humidifiés avant leur entrée dans les compartiments anode et cathode. Ainsi, les gaz, saturés en humidité, apportent à la membrane l'eau dont elle a besoin sous forme de vapeur. L'eau est récupérée en sortie de pile. Les cellules sont refroidies par un liquide de refroidissement circulant dans un circuit indépendant au sein des plaques bipolaires. C'est la configuration la plus commune. Elle requiert la présence d'un humidificateur externe, accolé aux cellules actives.

- Configuration B : il n'existe pas de circuit particulier destiné au refroidissement. De l'eau liquide est injectée directement avec les gaz en entrée. Elle est ensuite récupérée en sortie. L'humidification et le refroidissement s'effectuent simultanément. Ce type d'architecture s'applique plus particulièrement aux piles dotées de distributeurs de gaz à poreux. Il a été pensé par la société Nuvera dans le but d'aboutir à une simplification des circuits et à une suppression de l'humidificateur. Ces derniers représentent en effet environ 10 % du poids et du volume d'un groupe électrogène à pile à combustible conventionnel (du type A). La simplification apparente du système est alors contrebalancée par la complexité de la gestion de l'eau [Soutenance Thèse Poirot].

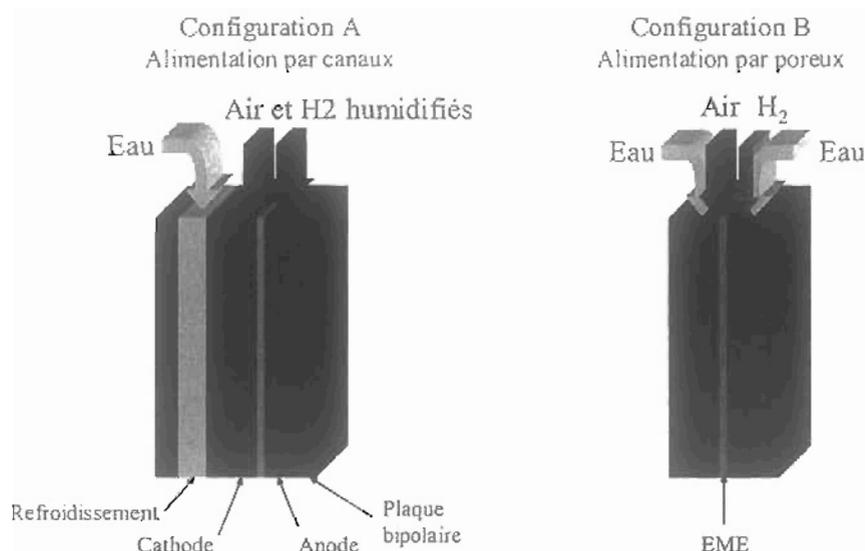


Figure 1.12 : deux configurations permettant l'humidification et le refroidissement [Soutenance Thèse Poirot]

Nous donnons ci-dessous un schéma de gestion de l'eau pour une pile à combustible PEM.

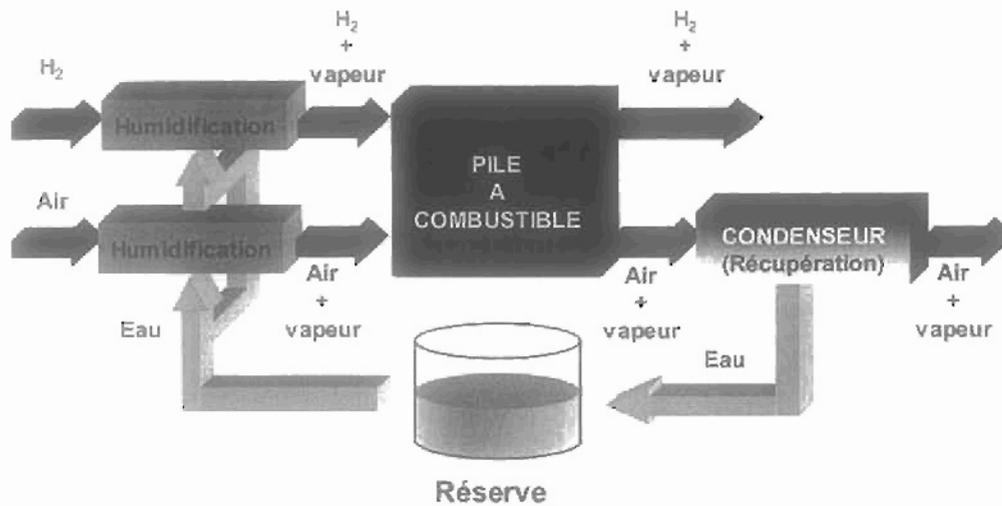


Figure 1.13 : un exemple de gestion de l'eau dans une PAC [Soutenance Thèse Poirot]

Le niveau de la réserve d'eau doit être maintenu sensiblement constant.

Nous donnons dans le chapitre 4 un schéma fonctionnel d'un GE à PAC développé et modélisé par le CEA.

3 Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une présentation générale de la filière hydrogène, de la pile à combustible et du groupe électrogène bâti autour.

Depuis le début des années 1990, les piles à combustible suscitent un regain d'intérêt : entreprises, centres de recherche, universités et gouvernements s'impliquent dans des projets de recherche et développement ; les articles, les reportages, les démonstrateurs, les annonces se succèdent les uns aux autres. Les piles sont parfois présentées comme la solution à terme dans les transports, la production décentralisée d'électricité et de chaleur, l'alimentation des téléphones et ordinateurs portables, même si le chemin reste sans doute un peu long jusqu'à leur éventuelle percée dans l'une de ces applications.

C'est vraisemblablement dans le domaine de la voiture électrique que les défis sont les plus difficiles à relever. Dans un groupe électrogène à pile à combustible, composé de nombreux organes, les fonctions à réaliser sont multiples et les contraintes d'intégration, de coût sont importantes. La faisabilité technique d'un véhicule électrique à pile à combustible a été démontrée, avec des démonstrateurs tels que Necar 4. De nombreux travaux de modélisation et d'expérimentation seront cependant encore nécessaires pour aboutir à une bonne compréhension des phénomènes physiques en cause dans la pile et pour parvenir à l'émergence d'une technologie viable techniquement et économiquement.

Chapitre 2

Modélisations de la pile à combustible

Pourquoi vouloir modéliser ?

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

1 Les différents types de modèle de pile

Différents modèles de pile à combustible ont été développés pour décrire son comportement. Les modèles varient en fonction de leur niveau de complexité, des échelles de temps et de distance sur lesquelles se déroulent les phénomènes étudiés.

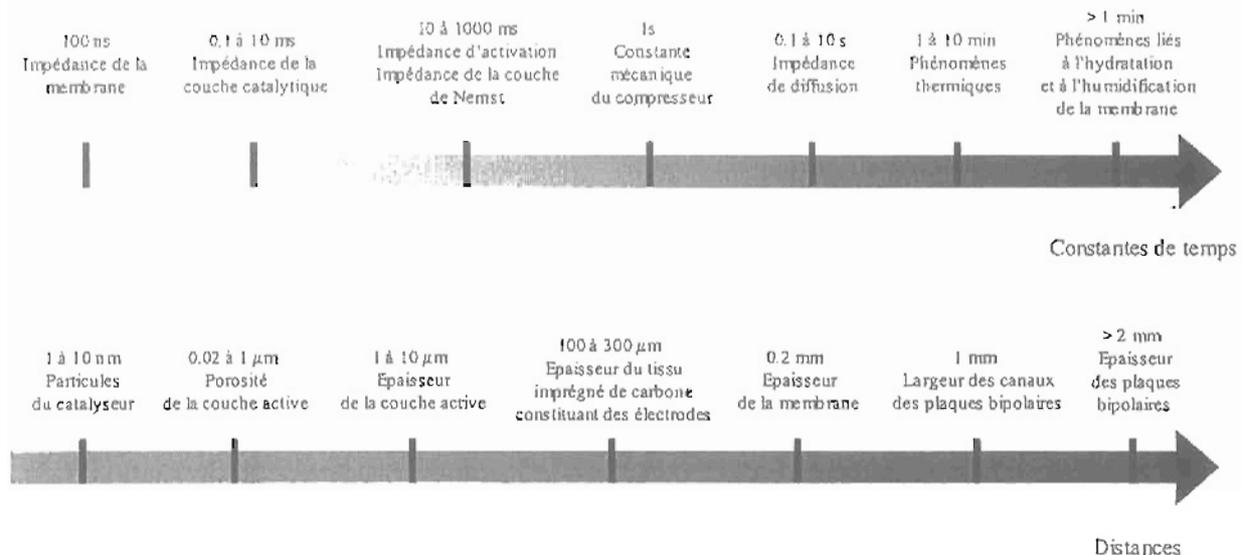


Figure 2.1 : échelles de temps et de distance de quelques phénomènes intervenant dans une pile ou dans un groupe électrogène à pile à combustible

Les modèles deviennent très, voire trop compliqués (temps de calcul informatique rédhibitoire) lorsque l'on tente de tenir compte de l'ensemble des phénomènes. La modélisation doit donc être faite dans une optique précise, en trouvant un juste équilibre dans

le degré de finesse à adopter lors de la description des différents phénomènes et en gardant à l'esprit les limites du modèle.

Ainsi, certaines modélisations de la pile, destinées au contrôle commande, font appel à une simple relation empirique et statique liant la tension de pile à la densité de courant. Ces modèles ne prennent pas en compte les limitations en dynamique dues au transport de charge et de matière ; ils ne tiennent pas non plus compte des limitations dues à l'hydraulique, à la thermique pouvant intervenir dans un fonctionnement en dynamique de la pile.

D'autres modèles s'appuient sur une description des phénomènes physico-chimiques intervenant dans les différents compartiments [Bernardi 137][Bernardi 139] et permettent de coupler la gestion de l'eau et de la chaleur [Fuller]. Des modèles hydrauliques et thermiques sont alors proposés.

Certaines études, plus orientées "matériaux", portent sur une partie précise et bien spécifique de la pile à combustible, par exemple la couche active [Thèse Bultel] et traitent de phénomènes se déroulant à l'échelle microscopique, voire nanoscopique (catalyse).

Les modèles de pile du CEA associent quant à eux des modèles de connaissance de la membrane, des électrodes (zones active et diffusionnelle), des compartiments anode et cathode (plaques distributrices de gaz à canaux ou à poreux) à un calcul de la réponse électrochimique de la pile, calculée à partir d'une relation électrique de type semi-empirique et quasi-statique. Les modèles utilisés font largement appel aux domaines de l'hydraulique et de la thermique. En outre, le CEA développe des modèles pour les auxiliaires de la pile (compresseur, échangeur, pompe...) et propose un modèle complet de groupe électrogène. Celui-ci sera mis en œuvre dans les simulations du chapitre 4.

Nous présentons dans ce chapitre une modélisation de cellule de pile à combustible, permettant d'abord un calcul de la réponse électrochimique en stationnaire d'un point de vue hydraulique et thermique, c'est-à-dire pour des concentrations d'espèces, des pressions et une température données. Cette modélisation nous conduit soit à une relation semi-empirique, liant la tension de pile au courant, et dans laquelle interviennent des coefficients à déterminer expérimentalement, soit à une expression (plus) analytique de la tension de pile paramétrée par le courant, par la température et les concentrations des espèces. Les phénomènes de transport de matière dans la couche de diffusion et les transferts de charge aux interfaces sont décrits. Les phénomènes de transport de matière et de charge dans la couche active sont négligés. Nous montrons également qu'il est possible, à la manière des électrochimistes, de fournir un diagramme d'impédance (ou représentation fréquentielle) de la pile en tout point de la courbe de polarisation statique calculée. Un circuit électrique équivalent de la pile, établi à partir des mécanismes d'oxydoréduction et de double couche, est décrit. Il permet de donner un caractère dynamique à la modélisation du transport de matière dans la couche de diffusion et du transfert de charge aux interfaces.

Les phénomènes physiques envisagés sont ceux qui touchent d'assez près le domaine électrique. Ils concernent d'ailleurs essentiellement le cœur de pile (assemblage électrode – membrane – électrode), lieu de la réaction électrochimique. La réponse hydraulique dans la membrane est cependant décrite, de façon à pouvoir calculer la résistivité de celle-ci en fonction des conditions d'hydratation. Les phénomènes hydrauliques et thermiques, les transports de matière ayant lieu dans les compartiments cathode et anode, les bilans de masse sont décrits de façon plus sommaire. Au cours de cette thèse, pour effectuer certaines simulations, nous avons parfois eu besoin de la réponse hydraulique et thermique en transitoire d'une pile ou d'un groupe électrogène à pile à combustible. Nous avons alors eu recours aux modèles développés par le CEA.

2 La réponse électrique en régime stationnaire

Le modèle électrique de la cellule correspond ici à une source de tension continue de valeur E_{rev} mise en série avec une résistance non linéaire paramétrée par le courant de pile, sa température et les concentrations des espèces. Nous allons montrer comment l'équation électrique, correspondant à la courbe de polarisation d'une cellule de pile à combustible PEM, peut être établie. Nous savons que la tension de cellule peut s'écrire sous la forme :

$$U(I) = E_{rev} - |\eta_a(I)| - |\eta_c(I)| - R I \quad (2.1)$$

Où :

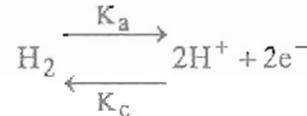
- E_{rev} correspond au potentiel thermodynamique réversible de la réaction,
- $\eta_a(I)$ aux surtensions à l'anode,
- $\eta_c(I)$ aux surtensions à la cathode,
- R à la résistance de l'ensemble plaques bipolaires - électrodes - membrane,
- I au courant de pile.

2.1 Les surtensions anodique et cathodique

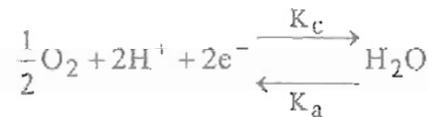
On suppose que les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode peuvent être décrites simplement comme des réactions d'oxydoréduction.

L'oxydant est l'oxygène. Le réducteur, l'hydrogène.

La demi-réaction d'oxydation est la suivante :



La demi-réaction de réduction est la suivante :



K_a et K_c sont les constantes de vitesse des réactions d'oxydation et de réduction. Les constantes de vitesse varient exponentiellement en fonction du potentiel d'électrode E .

$$K_a = k_a e^{(\alpha_a n f E)} \quad \text{et} \quad K_c = k_c e^{(-\alpha_c n f E)} \quad (2.2)$$

avec :

E Potentiel de l'électrode [V]
 k_a et k_c Paramètres cinétiques de l'étape de transfert se déroulant dans le sens de l'oxydation et de l'étape se déroulant dans le sens de la réduction
 n Nombre d'électrons échangés lors de la réaction ($n = 2$)
 α_a et α_c Facteurs de symétrie des réactions dans le sens de l'oxydation et de la réduction
 Ces facteurs de symétrie ont habituellement des valeurs proches de 0.5. Dans la littérature, on trouve la relation : $\alpha_a + \alpha_c = 1$

et en posant : $f = \frac{F}{RT}$ (2.3)

Densités de courant faradique, capacitive et totale

Lorsqu'une réaction redox se déroule, les électrons libérés donnent naissance à un courant dit faradique. La valeur de celui-ci, divisée par la surface de l'électrode, correspond à la densité de courant faradique (notée i_f). Même en l'absence de réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte, on peut observer, en régime dynamique, le passage d'un courant (noté i_{dc}) dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface. Une double couche électrochimique (double couche de Helmholtz) se forme à l'interface et se comporte comme un condensateur. Une description plus précise de la double couche sera faite dans le chapitre portant sur les supercondensateurs.

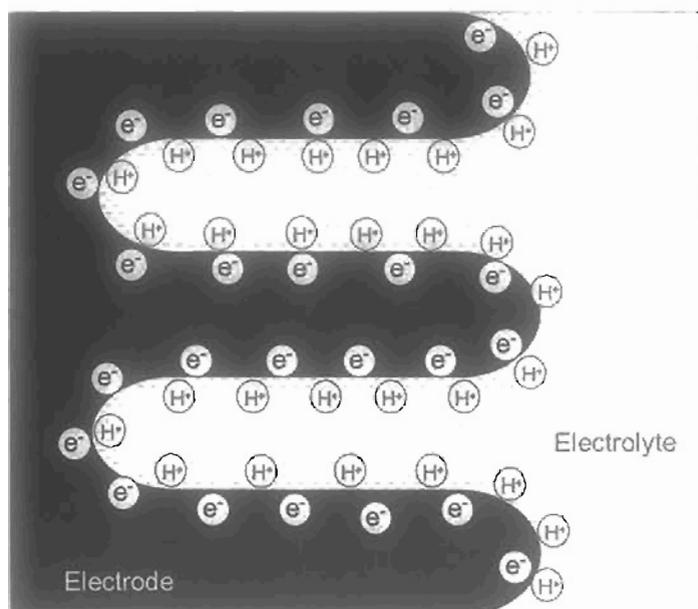


Figure 2.2 : représentation simplifiée de la double couche [FC sys. explained]

La densité de courant totale est la somme des densités de courant faradique et de double couche.

$$i(t) = i_f(t) + i_{dc}(t) \quad (2.4)$$

Dans les paragraphes qui suivent, les relations cinétiques sont données en régime stationnaire, c'est à dire pour un courant et une tension d'électrode constants dans le temps, ce qui implique que les concentrations des espèces qui participent à la réaction d'électrode, les conditions de convection de la solution, la température de la cellule électrochimique, la surface active de l'électrode sont elles aussi invariantes dans le temps. On fait l'hypothèse que la réaction a lieu à l'interface électrode-membrane (couche du catalyseur), que les gaz diffusent uniquement dans la couche de diffusion et que la couche active est plane.

Dans ces conditions de stationnarité, on a : $i(t) = i = i_f$

2.1.1 Relation courant-tension contrôlée par le transfert de charge

Nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de limitation par transport de matière. La relation courant-tension est contrôlée par le transfert de charge.

Chaque demi-réaction est écrite sous la forme :
$$\sum_i s_i M_i^{z_i} \rightarrow n e^- \quad (2.5)$$

Les variables s_i correspondent aux coefficients stœchiométriques ($s_i > 0$ dans le sens anodique et $s_i < 0$ dans le sens cathodique).

Cette relation fait apparaître le lien entre le problème de transfert de masse et le problème électrique, le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction étant :

$$n = -\sum_i s_i z_i \quad (2.6)$$

D'après la théorie du complexe activé [Thèse Gerbaux p 150], les densités de courant partielles s'écrivent :

$$i_c = n F k_c e^{(-\alpha_c n f E)} \times \prod_{s_i < 0} a_i^{-s_i} \quad \text{et} \quad i_a = n F k_a e^{(\alpha_a n f E)} \times \prod_{s_i > 0} a_i^{s_i} \quad (2.7)$$

Le terme a_i correspond à l'activité de l'espèce M_i ; l'activité a_i est égale à la concentration de l'espèce M_i , notée $[M_i]$. A l'équilibre ($E = E_{rev}$), la vitesse de la réaction redox et la densité de courant faradique sont nulles. Il y a cependant échange continu entre l'électrolyte et l'électrode. Les deux réactions partielles de transfert électronique dans le sens de l'oxydation et dans le sens de la réduction se déroulent avec des vitesses égales à l'interface électrode. Chacune de ces vitesses est proportionnelle à la densité de courant d'échange i_0 . La densité de courant d'échange i_0 s'exprime de la façon suivante :

$$i_0 = n F k_c e^{(-\alpha_c n f E_{rev})} \times \prod_{s_i < 0} [M_i]_{equ}^{-s_i} = n F k_a e^{(\alpha_a n f E_{rev})} \times \prod_{s_i > 0} [M_i]_{equ}^{s_i} \quad (2.8)$$

Le potentiel thermodynamique réversible E_{rev} , vaut :

$$E_{rev} = \frac{1}{n f} \ln \left[\frac{\prod_{s_i > 0} [M_i]_{equ}^{s_i}}{k_c} \frac{k_a}{\prod_{s_i < 0} [M_i]_{equ}^{-s_i}} \right] \quad (2.9)$$

$$\text{Donc :} \quad i_0 = i_0^0 \times \left(\prod_{s_i < 0} [M_i]_{equ}^{-s_i} \right)^{\alpha_a} \times \left(\prod_{s_i > 0} [M_i]_{equ}^{s_i} \right)^{\alpha_c} \quad (2.10)$$

$$\text{Avec :} \quad i_0^0 = n F k_a^{\alpha_c} k_c^{\alpha_a} \quad (2.11)$$

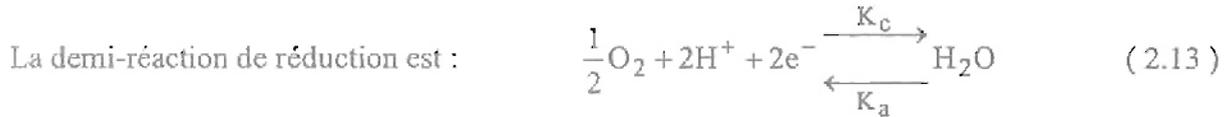
i_0^0 est la densité de courant d'échange standard. Le courant i_0 dépend des concentrations des différentes espèces mises en jeu.

Comme : $i_f = i_a - i_c$ et $E = E_{rev} + \eta_{act}$ avec η_{act} prise négative, on a :

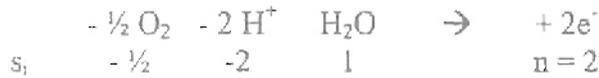
$$i_f = i_0 \left[\frac{\prod [M_i]^{s_i}}{\prod [M_i]_{\text{equ}}^{s_i}} e^{(\alpha_a n f \eta_{\text{act}})} - \frac{\prod [M_i]^{-s_i}}{\prod [M_i]_{\text{equ}}^{-s_i}} e^{(-\alpha_c n f \eta_{\text{act}})} \right] \quad (2.12)$$

Cette relation correspond à l'équation de Butler-Volmer.

Appliquons maintenant ces relations au cas d'une pile PEM hydrogène – oxygène. Nous négligeons les surtensions d'activation à l'anode devant les surtensions d'activation à la cathode et nous ne nous intéressons donc qu'à la relation établie du côté cathode. L'étude menée du côté anode peut être trouvée dans la thèse de Luc Gerbaux.



L'expression des coefficients stœchiométriques s_i et du coefficient n est la suivante :



On a donc :

$$i_c = n F k_c e^{(-\alpha_c n f E)} \times [\text{O}_2]^{0.5} \times [\text{H}^+]^2 \quad (2.14)$$

$$i_a = n F k_a e^{(\alpha_a n f E)} \times (a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.15)$$

$$i_0 = i_0^0 \times (a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{equ}}^{\alpha_c} \times [\text{O}_2]_{\text{equ}}^{0.5 \alpha_a} \times [\text{H}^+]_{\text{equ}}^{2 \alpha_a} \quad (2.16)$$

$$i_f = i_0 \left[\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{equ}}} e^{(\alpha_a n f \eta_{\text{act}})} - \left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_{\text{equ}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]_{\text{equ}}} \right)^2 e^{(-\alpha_c n f \eta_{\text{act}})} \right] \quad (2.17)$$

L'eau étant le solvant, on considère que son activité est égale à l'unité. La concentration en protons est constante car la concentration en ions sulfonates dans la membrane est constante, donc $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{equ}}$. D'autre part, la surtension étant assez grande, on peut négliger le premier terme de l'équation. On obtient alors :

$$i_f = -i_0 \left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_{\text{equ}}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{(-\alpha_c n f \eta_{\text{act}})} \quad (2.18)$$

La surtension d'activation va donc dépendre de la concentration en oxygène.

$$\eta_{\text{act}} = \frac{-RT}{\alpha_c n F} \ln \left(\frac{-i_f}{i_0} \left(\frac{[\text{O}_2]_{\text{equ}}}{[\text{O}_2]} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.19)$$

La surtension d'activation peut s'écrire sous la forme suivante, avec i_f compté positivement :

$$\eta_{\text{act}} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln([\text{O}_2]) + \beta_4 T \ln(i_f) \quad (2.20)$$

Ce type de formulation de la surtension d'activation est utilisé dans de nombreux modèles de pile à combustible. Les coefficients β_i sont parfois déterminés de façon empirique.

On trouve également des expressions quelque peu différentes de la densité de courant faradique i_f et de la surtension η_{act} . Ainsi, dans certaines études [Diard], les coefficients stœchiométriques ne sont pas pris en compte (l'ordre de réaction électrochimique est pris égal à un). Chaque demi-réaction est alors écrite sous la forme simplifiée :



Pour la densité de courant faradique, les auteurs aboutissent à la relation :

$$i_f = i_0 \left[\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_{\text{equ}}} \right) e^{(\alpha_a n f \eta_{\text{act}})} - \left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_{\text{equ}}} \right) e^{(-\alpha_c n f \eta_{\text{act}})} \right] \quad (2.22)$$

On peut faire l'hypothèse que les concentrations des espèces demeurent constantes dans la solution électrolytique du milieu poreux qu'est l'électrode. Ce qui peut revenir à considérer que les espèces redox sont présentes initialement dans la solution et qu'un état d'équilibre électrochimique a été atteint [Diard p 81 et p 123].

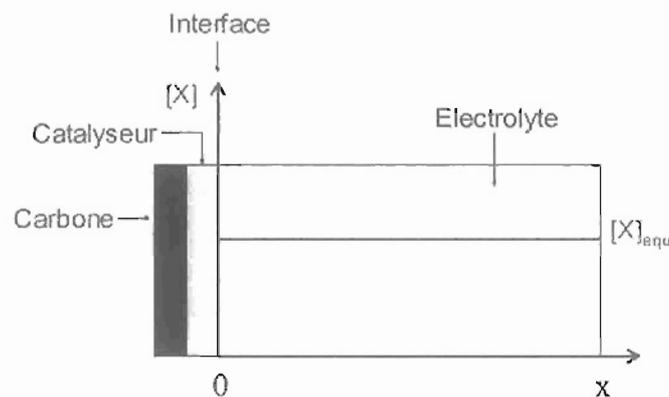


Figure 2.3 : profil stationnaire de concentration d'une espèce X électroactive en fonction de la distance à l'interface, dans le cas d'une concentration d'espèce homogène dans l'électrolyte

A l'état d'équilibre, on a donc pour la densité de courant faradique :

$$i_f = i_0 \left[e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} - e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})} \right] \quad (2.23)$$

Pour une surtension donnée, la densité de courant effective i_f dépend aussi bien de la grandeur du coefficient de transfert de charge que de la densité du courant d'échange i_0 . Si la surtension est assez grande (c'est à dire si $\alpha_a n f \eta_{act} \gg 1$ ou $\alpha_c n f \eta_{act} \gg 1$), alors une des densités de courant partielle i_a ou i_c peut être négligée par rapport à l'autre. On fait alors une hypothèse sur la cinétique (rapidité) de la réaction [Bultel Belfort].

(Autrement dit : pour un couple redox donné, deux réactions sont possibles ; il y a donc deux constantes de réaction : celle en réduction et celle en oxydation. L'irréversibilité d'une réaction signifie qu'une de ses vitesses partielles d'oxydation ou de réduction est négligeable devant l'autre [DEA Walkiewicz].)

Pour $\alpha_a n f \eta_{act} \gg 1$ (réaction anodique dominante), on a :

$$i_f = i_0 e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} \quad (2.24)$$

Pour $\alpha_c n f \eta_{act} \gg 1$ (réaction cathodique dominante), on a :

$$i_f = -i_0 e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})} \quad (2.25)$$

De ces relations, peut être déduite l'équation de Tafel. Ainsi, pour $\alpha = \alpha_a$, on a :

$$\eta_{act} = A \ln\left(\frac{i_f}{i_0}\right) \quad \text{où} \quad A = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (2.26)$$

En 1905, Tafel a observé, par des expériences, cette dépendance logarithmique de la surtension d'activation en fonction du courant. Quand la constante A est grande, la réaction électrochimique est lente. D'autre part, une valeur élevée de i_0 entraîne une réaction plus rapide. Il peut être intéressant de tracer la surtension en fonction de $\ln(i_f)$ à partir d'un relevé expérimental. De cette façon, à température constante, le graphe permet d'estimer les valeurs de α et i_0 [FC sys. explained p41]. La densité de courant i_0 peut être considérée comme la densité de courant minimale à partir de laquelle la surtension devient positive. La relation de Tafel ne vaut que pour $i_f > i_0$.

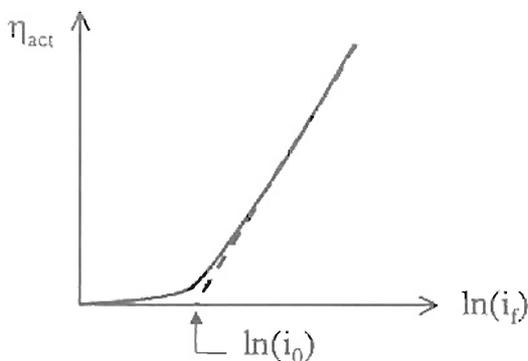


Figure 2.4 : identification des paramètres de l'équation de Tafel

Pour une pile PEM hydrogène – oxygène, il est en général possible de négliger la surtension d'activation anodique devant la surtension d'activation cathodique. D'autre part, du côté cathode, si l'on considère que la surtension est assez grande (> 200 mV) [Thèse Gerbaux p 165], on peut exprimer la totalité des surtensions dues aux phénomènes d'activation de la façon suivante :

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln\left(\frac{i_f}{i_0}\right) = \frac{2.3RT}{\alpha_c n F} \log\left(\frac{i_f}{i_0}\right) \quad (2.27)$$

soit avec $n = 2$ et $\alpha_c = 0.5$:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{i_f}{i_0}\right) = \frac{2.3RT}{F} \log\left(\frac{i_f}{i_0}\right) \quad (2.28)$$

avec : $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $F = 96485 \text{ C}$

Nous donnons des ordres de grandeur pour i_0 :

$i_0 = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ [FC explained p44, pile hydrogène air]

$i_0 = 1.10^{-5}$ à 2.10^{-5} A/cm^2 [TAMU, Gerbaux p 60]

Voici également des ordres de grandeurs pour la « pente de Tafel » :

0.06 V/decade [FC sys. explained p 46] ; 0.07 V [Amphlett p 5], 0.06 à 0.07 V [TAMU, Thèse Gerbaux p 60]

2.1.2 Contrôle mixte : transfert de charge et transport de matière

On considère à présent que les concentrations des espèces ne demeurent pas forcément constantes dans la solution électrolytique contenue dans le milieu poreux de l'électrode, entre l'interface réactionnelle électrode – solution ($x=0$) et un plan situé dans la solution à une distance δ_x de l'interface.

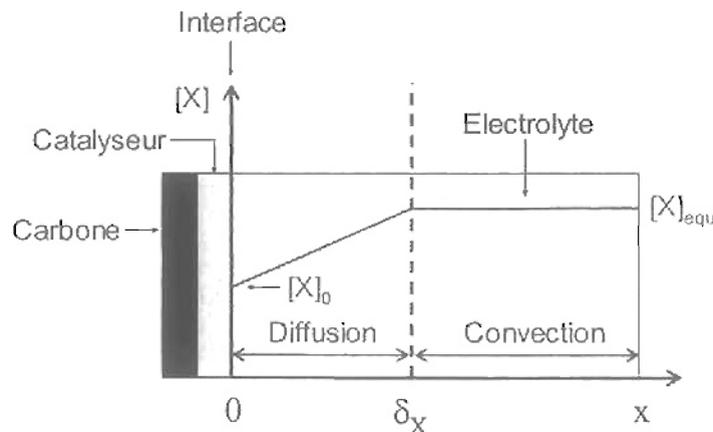
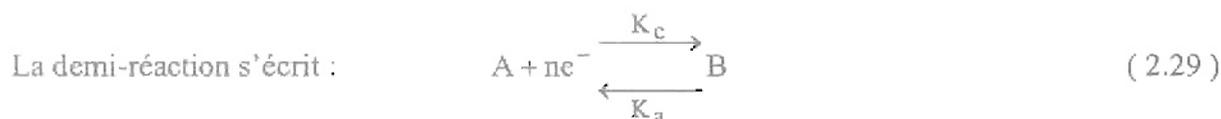


Figure 2.5 : exemple de profil stationnaire de concentration d'espèce électroactive en fonction de la distance à l'interface, dans le cas d'une concentration d'espèce non homogène dans la phase volumique (ici, modèle de diffusion-convection de Nernst).

Il est possible de traiter séparément le problème électrique et le transport de matière du à la diffusion, en développant la modélisation de ce dernier au sein d'un modèle hydraulique indépendant (cf paragraphe 3.2) [CEA]. Certains auteurs choisissent d'intégrer directement les effets du transport de matière dans l'équation électrique de la pile [Diard]. Nous allons voir comment ceci peut être fait. Par la suite, on considère que l'ordre de la réaction électrochimique redox vaut un.



On fait l'hypothèse d'un milieu électrolytique semi-infini [Diard p 99].

La vitesse du transport de matière vers le site réactionnel (interface) dépend à la fois :

- de la différence de concentration de l'espèce, qui existe entre l'interface réactionnelle ($x=0$) et un plan situé dans la solution à une distance δ_x de l'interface.
- du coefficient de transport de matière de l'espèce [Hartmut p 52][Diard p 102].

On a :

$$v = m_A ([A]_{equ} - [A]) = -m_B ([B]_{equ} - [B]) \quad (2.30)$$

et $i_f = -nFv$ (2.31)

$$i_f = -nFm_A ([A]_{equ} - [A]) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{[A]}{[A]_{equ}} = 1 + \frac{i_f}{nFm_A [A]_{equ}} \quad (2.32)$$

$$i_f = nFm_B ([B]_{equ} - [B]) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{[B]}{[B]_{equ}} = 1 - \frac{i_f}{nFm_B [B]_{equ}} \quad (2.33)$$

Avec : $m = \frac{D}{\delta_x}$ [Diard p100] (2.34)

- m Constantes de vitesse de transport des espèces par diffusion convection en régime stationnaire
- D Coefficient de diffusion effectif des espèces redox
- δ_x Epaisseur de la couche de diffusion (donnée par la théorie de Levich) [m]

En reportant ces deux relations dans :

$$i_f = i_0 \left[\left(\frac{[B]}{[B]_{equ}} \right) e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} - \left(\frac{[A]}{[A]_{equ}} \right) e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})} \right]$$

on obtient :

$$i_f = \frac{i_0 \left[e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} - e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})} \right]}{1 + \frac{i_0}{nF} \left[\left(\frac{1}{[B]_{equ} m_B} \right) e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} + \left(\frac{1}{[A]_{equ} m_A} \right) e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})} \right]} \quad (2.35)$$

Quand la surtension devient grande ($\eta_{act} \rightarrow \infty$), la densité de courant faradique i_f tend vers une valeur constante notée i_{dB} dont la valeur est :

$$i_{dB} = nF m_B [B]_{equ} \quad (2.36)$$

$$\text{Comme : } \frac{[B]}{[B]_{equ}} = 1 - \frac{i_f}{nF m_B [B]_{equ}} \quad \text{on a : } [B] = [B]_{equ} \left(1 - \frac{i_f}{i_{dB}} \right) \quad (2.37)$$

La densité de courant atteint sa valeur limite i_{dB} lorsque la valeur stationnaire de la concentration de l'espèce B consommée par la réaction chimique est nulle à l'interface électrode-solution :

$$i_f \rightarrow i_{dB} \Leftrightarrow [B] \rightarrow 0$$

De la même façon, ces relations peuvent être établies pour l'espèce A :

$$[A] = [A]_{equ} \left(1 - \frac{i_f}{i_{dA}} \right) \quad (2.38)$$

$$i_f = \frac{i_0 \left[e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} - e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})} \right]}{1 + i_0 \left[\left(\frac{e^{(\alpha_a n f \eta_{act})}}{i_{dB}} \right) - \left(\frac{e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})}}{i_{dA}} \right) \right]} \quad (2.39)$$

Cette dernière relation est générale. Aucune hypothèse sur la cinétique n'est faite. Sinon, pour de hautes surtensions, on a pour une réaction anodique dominante :

$$i_f = \frac{i_0 e^{(\alpha_a n f \eta_{act})}}{1 + \frac{i_0}{i_{dB}} e^{(\alpha_a n f \eta_{act})}} \Rightarrow \eta_{act} = \frac{1}{\alpha_a n f} \ln \left(\frac{i_f}{i_0} \right) - \frac{1}{\alpha_a n f} \ln \left(1 - \frac{i_f}{i_{dB}} \right) \quad (2.40)$$

et pour une réaction cathodique dominante :

$$i_f = \frac{-i_0 e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})}}{1 - \frac{i_0}{i_{dA}} e^{(-\alpha_c n f \eta_{act})}} \quad (2.41)$$

Dans ce dernier cas, les surtensions d'activation (et les surtensions dues aux courants limites) d'une cellule de pile à combustible peuvent alors s'écrire sous la forme suivante [FC sys. explained p 52] :

$$\eta_{act} = \beta_1 T \ln\left(\frac{i_f}{i_0}\right) + \beta_2 T \ln\left(1 - \frac{i_f}{i_l}\right) \quad (2.42)$$

Si aucune hypothèse sur la cinétique des réactions n'est faite, en supposant que les facteurs de symétrie α_a et α_c valent 0.5, l'expression de E (pour un couple redox) en fonction de i_f est [DEA Walkiewicz] :

$$E = E_{rev} + \frac{2}{nf} \left[\frac{-i_f i_{dB} i_{dA} - \sqrt{i_f^2 i_{dB}^2 i_{dA}^2 - 4i_{dA} i_0 (i_f - i_{dB})(i_{dA} - i_f) i_0 i_{dB}}}{2i_{dA} i_0 (i_f - i_{dB})} \right] \quad (2.43)$$

Cette dernière relation nous permet de tracer la courbe potentiel – densité de courant d'un couple oxydant réducteur donné pour des facteurs de symétrie valant 0.5.

La figure suivante représente les courbes potentiel – densité de courant de deux couples oxydant réducteur. La courbe du couple 1 passe par l'origine ($i_l = 0 \text{ A/cm}^2$; $E_{rev1} = 0 \text{ V}$), tandis que le couple 2 a une densité de courant nulle au point d'abscisse $E_{rev2} = 1 \text{ V}$.

Les valeurs des différents coefficients sont issues du rapport de DEA de S. Walkiewicz [DEA Walkiewicz] :

$F = 96484 \text{ C/mol}$; $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $i_{01} = i_{02} = 0.01 \text{ A/cm}^2$;
 $m_{A1} = m_{B1} = m_{A2} = m_{B2} = 10^{-3} \text{ cm/s}$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$; $E_{rev1} = 0 \text{ V}$; $E_{rev2} = 1 \text{ V}$;
 $[A1]_{equ} = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$; $[B1]_{equ} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$;
 $[A2]_{equ} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$; $[B2]_{equ} = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$;
 $\Rightarrow i_{dA1} = -0.193$; $i_{dB1} = 1.5437$; $i_{dA2} = -1.1578$; $i_{dB2} = 0.3859$;

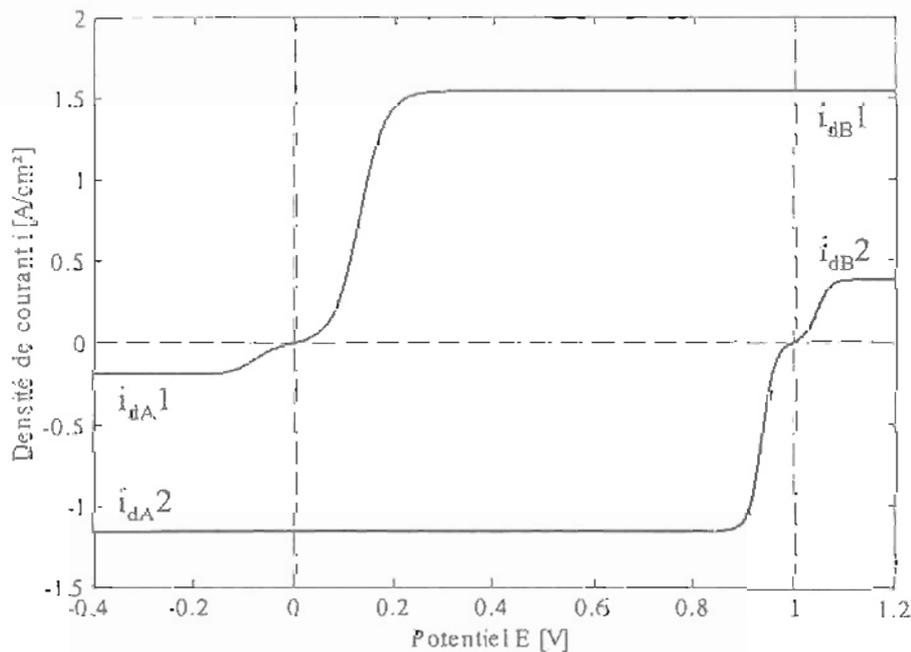


Figure 2.6 : courbes potentiel – densité de courant de deux couples oxydant réducteur

Pour une densité de courant donnée, la tension U aux bornes de la pile correspond à la différence de potentiels : $U = E_1 - E_2$, (E_1 et E_2 étant les potentiels des deux couples). Une représentation des densités de courant i_1 et $-i_2$ en fonction du potentiel permet de visualiser la tension de pile U .

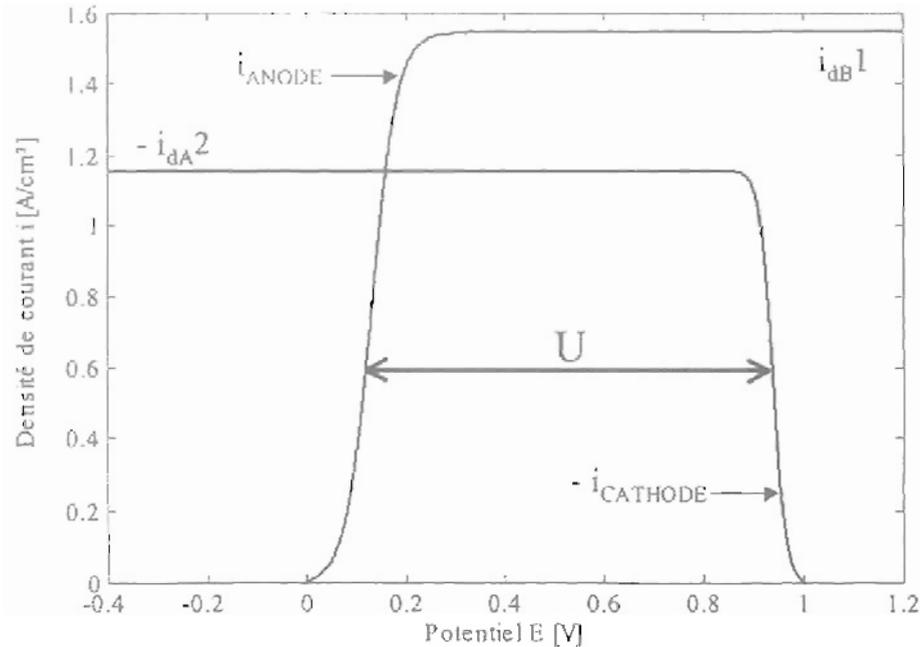


Figure 2.7 : densités de courant i_1 et $-i_2$ en fonction du potentiel (couple 1 du côté anodique et couple 2 du côté cathodique)

Autre expression de la limitation par la diffusion

Les surtensions dues aux limitations par le transport de matière et par la diffusion sont également parfois simplement exprimées au moyen d'une relation empirique du type [Kim] :

$$\eta_{\text{diff}} = \beta e^{kif} \quad (2.44)$$

2.2 Les pertes ohmiques

La chute ohmique est due à l'effet conjugué de la résistance de la membrane, de la résistance des électrodes, des collecteurs et des contacts. On peut montrer expérimentalement que l'importance de la résistance de la membrane prévaut sur les autres. La conductivité ionique de la membrane σ dépend de la nature de celle-ci, de la température et de son contenu en eau λ , lui-même réparti suivant la distribution de l'activité de l'eau dans la membrane. Cette conductivité σ [S/m] est donnée par la corrélation expérimentale établie hors pile avec des membranes Nafion 117 en hydratation uniforme [Springer] :

$$\sigma = e^{1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} (0.005139\lambda - 0.00326) \quad (2.45)$$

La résistance R_m de la membrane s'exprime alors :

$$R_m = \int_0^{e_{p_m}} \frac{dz}{\sigma(z)} \quad (2.46)$$

Le terme e_{p_m} correspondant à l'épaisseur de la membrane.

Si l'on ne souhaite pas exprimer la valeur de la résistance en fonction de la charge en eau, une relation empirique similaire à celle qui suit peut être utilisée [Amphlett] :

$$R_m = 0.01605 - 3.5 \times 10^{-5} T + 8.10^{-5} i \quad (2.47)$$

2.3 Expression de la relation courant-tension

Différentes formulations sont envisageables. Certaines font apparaître un terme correspondant aux limitations par la diffusion, d'autres non. L'équation électrique d'une cellule de pile à combustible peut par exemple s'écrire sous la forme [FC sys. explained] :

$$U(i) = E_{rev} - R_m i - \beta_1 T \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) + \beta_2 T \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right) \quad (2.48)$$

ou bien encore, sans prise en compte de la limitation par diffusion [Amphlett] :

$$U(i) = E_{rev} - R_m i + \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(ki) + \beta_4 T \ln([O_2]) \quad (2.49)$$

Avec : $E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}^*}{P_0} \sqrt{\frac{P_{O_2}^*}{P_0}}\right)$ où : $P_0 = 10^5$ Pa (pression standard)

Les variables $P_{O_2}^*$ et $P_{H_2}^*$ correspondent respectivement aux pressions en oxygène et en hydrogène au niveau de la zone active, exprimées en Pa. Ces pressions dépendent à la fois des pressions P_{O_2} et P_{H_2} dans le canal d'alimentation et du courant de pile (phénomène de diffusion). Cette relation entre P et P^* sera traitée dans le paragraphe 3.2 consacré à la réponse hydraulique de la pile.

$$E^0 = 1.23 - 0.00085(T - 298.15) = 1.48 - 0.00085T \quad (2.50)$$

$$\beta_1 = -0.9514 \quad \beta_2 = 0.00312 \quad \beta_3 = -0.000187 \quad \beta_4 = 7.4 \times 10^{-5}$$

$$k = 50 \cdot 10^{-4}$$

La température T peut être prise comme la moyenne des températures à l'anode et à la cathode.

La loi de Henry permet de lier la concentration en oxygène dissous dans l'eau à l'interface avec la pression d'oxygène (dans une phase gazeuse en équilibre avec de l'eau liquide) :

$$[O_2] = \frac{P_{O_2}^*}{P_0 \times 5.08 \times 10^6 \times e^{\frac{-498}{T}}} \quad (2.51)$$

L'équation électrique de la cellule de pile est paramétrée par la température T , par la concentration en oxygène, éventuellement par la charge en eau de la membrane λ . Dans le cas d'un modèle statique sur le plan thermique et hydraulique, ces paramètres sont pris constants. Dans le cas d'un modèle dynamique, c'est la résolution du problème hydraulique (plaques distributrices et zones de diffusion) qui fournit les paramètres nécessaires au calcul de la réponse électrique.

2.4 Les effets de la pression et de la température sur la tension de pile

On exprime ici la tension de cellule de la façon suivante :

$$U(i) = E_{rev} - R_m i + \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(i) + \beta_4 T \ln([O_2]) + \beta_5 T \ln([H_2]) \quad (2.52)$$

$$\text{avec : } E_{rev} = 1.4824 - 0.00085 T + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}^*}{10^5} \sqrt{\frac{0.21 P_{air}^*}{10^5}} \right) \quad (2.53)$$

$$R_m = \frac{0.14}{10^4} \quad (2.54)$$

$$[O_2] = \frac{0.21 P_{air}^*}{5.08 \times 10^5 \times e^{\frac{-498}{T}}} \quad \text{et} \quad [H_2] = \frac{P_{H_2}^*}{8.314 T \times 1.09 \times 10^5 \times e^{\frac{77}{T}}} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= -1.146 & \beta_2 &= 0.003307 & \beta_3 &= -0.000135 \\ \beta_4 &= 0.0001342 & \beta_5 &= 0.0000677 \end{aligned}$$

Nous choisissons de faire varier la densité de courant i entre 0 et 12000 A/m² et traçons les courbes de polarisation pour différentes températures et pressions.

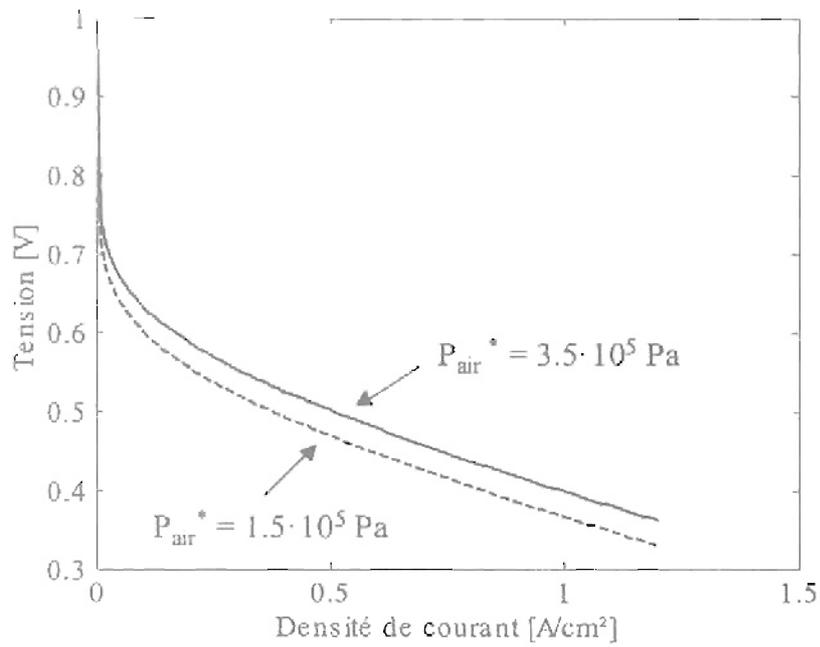


Figure 2.8 : influence de la pression de l'air ($P_{\text{H}_2}^* = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 343 \text{ K}$)

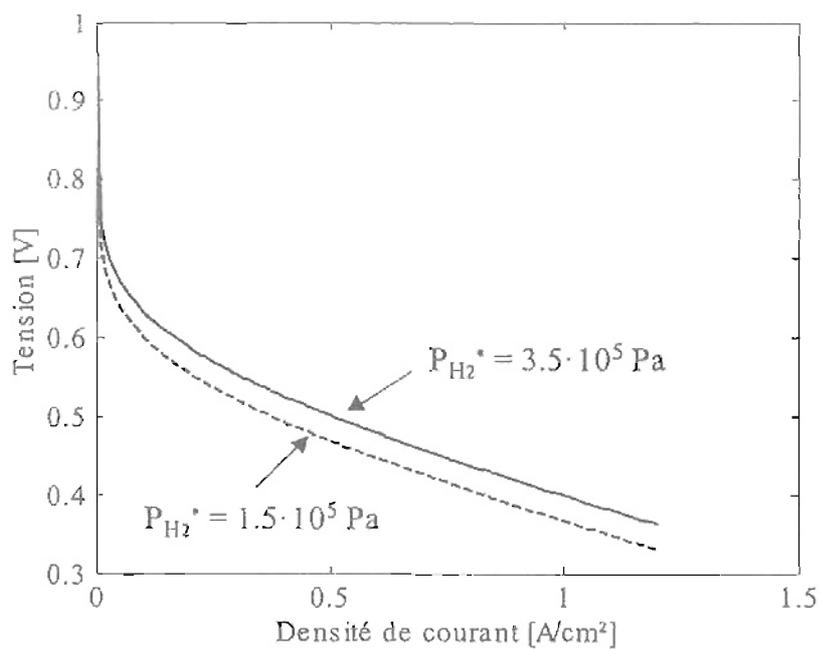


Figure 2.9 : influence de la pression d'hydrogène ($P_{\text{air}}^* = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 343 \text{ K}$)

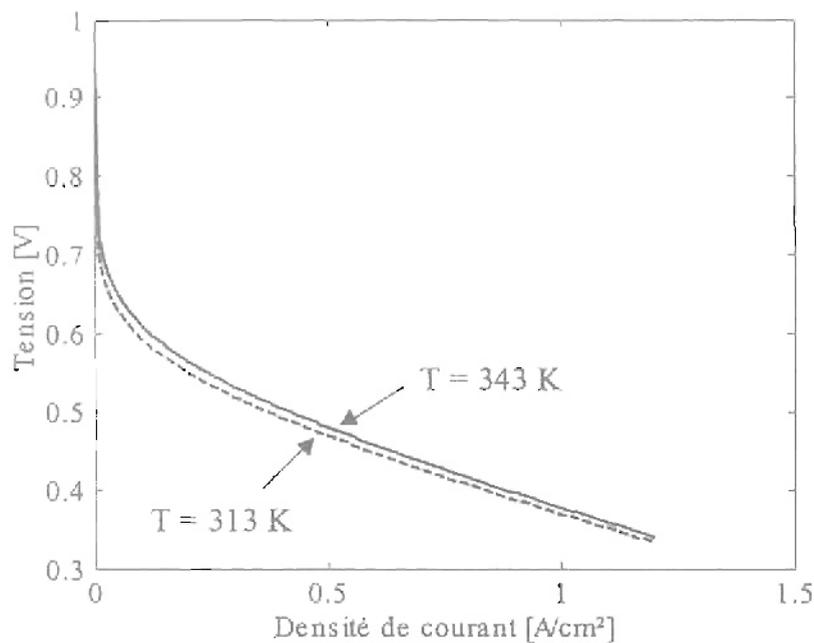


Figure 2.10 : influence de la température ($P_{H_2}^* = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $P_{air} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

Une augmentation de la pression d'oxygène, de la pression d'hydrogène ou de la température entraîne une élévation de la tension de la cellule.

3 La réponse hydraulique

3.1 La membrane

Le modèle permettant d'établir la réponse hydraulique pour la membrane possède comme paramètres d'entrée : le courant I de la pile, les températures T_a et T_c à l'anode et à la cathode, les activités de l'eau à l'anode et à la cathode. Le modèle fournit les flux d'eau à la cathode et à l'anode ainsi que la charge en eau dans la membrane.

3.1.1 Le bilan de masse

Dans le modèle qui suit [Schott n°2001/99], la membrane est modélisée par deux demi-membranes ; le chargement en eau de la membrane est calculé du côté anode (λ_a) et du côté cathode (λ_c) à partir de la température et de l'activité de l'eau [Thèse Gerbaux p 140]. Le chargement en eau à l'équilibre est donné par les relations suivantes :

$$\lambda_{a1,c1} = 0.0143 + 17.81 a_{H_2O} - 39.85 (a_{H_2O})^2 + 36 (a_{H_2O})^3 \quad \text{si } a_{H_2O} \leq 1 \quad (2.56)$$

$$\lambda_{a1,c1} = 14 + 1.4 (a_{H_2O} - 1) \quad \text{si } 1 \leq a_{H_2O} \leq 3 \quad (2.57)$$

Les activités de l'eau à la cathode et à l'anode sont issues des modèles d'électrodes.

Le bilan de masse et le calcul du chargement en eau côté cathode s'effectuent comme suit :

$$F_{c \text{ H}_2\text{O}} = -F_{mc \text{ H}_2\text{O}} = -K_m \times S (\lambda_{cl} - \lambda_c) \quad (2.58)$$

$$\lambda_c = \frac{C_1}{ep_m \times S} \times \int (F_{mc \text{ H}_2\text{O}} - F_{\text{H}_2\text{O}}) dt \quad (2.59)$$

Le bilan de masse et le calcul du chargement en eau côté anode :

$$F_{a \text{ H}_2\text{O}} = -F_{ma \text{ H}_2\text{O}} = -K_m \times S (\lambda_{a1} - \lambda_a) \quad (2.60)$$

$$\lambda_a = \frac{C_1}{ep_m \times S} \times \int (F_{ma \text{ H}_2\text{O}} + F_{\text{H}_2\text{O}}) dt \quad (2.61)$$

Avec :	K_m	Constante cinétique d'absorption – désorption
	S	Surface active de la membrane [m^2]
	ep_m	Epaisseur de la membrane [m]
	C_1	Masse équivalente – densité
	$F_{\text{H}_2\text{O}}$	Flux d'eau traversant la membrane [mol/s]

3.1.2 Traitement du transport diffusif et de l'électro-osmose

Le but est de calculer la charge en eau dans la membrane qui permet d'évaluer sa résistance électrique. Le transport de l'eau dans la membrane s'effectue par électro-osmose, de l'anode vers la cathode, et par diffusion, de la cathode vers l'anode.

Le flux d'eau traversant la membrane de la cathode vers l'anode est donc égal à :

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{H}_2\text{O diff}} - F_{\text{H}_2\text{O eo}} \quad (2.62)$$

où :	$F_{\text{H}_2\text{O diff}}$	est le flux d'eau dû à la diffusion [mol/s]
	$F_{\text{H}_2\text{O eo}}$	est le flux d'eau dû à l'électro-osmose [mol/s]

a) Le transport diffusif

La différence d'activité de part et d'autre de la membrane engendre un flux diffusif d'eau qui a tendance à s'établir de la cathode vers l'anode puisque l'eau est produite à la cathode.

$$F_{\text{H}_2\text{O diff}} = \frac{S}{ep_m \times C_1} [D'_a (\lambda_{a \text{ sat}} - \lambda_a) + D'_c (\lambda_c - \lambda_{c \text{ sat}})] \quad (2.63)$$

avec :	λ_a	Charge en eau côté anode
	λ_c	Charge en eau côté cathode
	λ_{sat}	Charge en eau, membrane saturée ($\lambda_{\text{sat}} = 14$)
	ep_m	Epaisseur de la membrane [m]
	C_1	Masse équivalente ~ densité
	S	Surface active de la membrane [m^2]
	D'_a	Coefficient de diffusion côté anode
	D'_c	Coefficient de diffusion côté cathode

Les coefficients de diffusion sont donnés par :

$$D'_{a,c} = 1.2 \times 10^{-10} \times e^{2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{si } \lambda_{a,c} < \lambda_{\text{sat}} \quad (2.64)$$

$$D'_{a,c} = 24.5 \times 10^{-10} \times e^{2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} \quad \lambda_{a,c} > \lambda_{\text{sat}} \quad (2.65)$$

La température T est prise comme la moyenne des températures à l'anode et à la cathode.

b) Le transport par électro-osmose

On peut considérer que le flux d'eau entraîné par électro-osmose est proportionnel au courant traversant la pile.

$$F_{\text{H}_2\text{O}_{eo}} = \frac{a_{eo} I}{2F} \quad \text{avec :} \quad a_{eo} = 2.8 \quad (2.66)$$

Une autre formulation du flux d'eau entraîné par électro-osmose est donnée par [Springer]. Celui-ci est proportionnel au flux de protons. Le nombre de molécules d'eau entraînées dépend de la charge en eau et il est estimé à partir de la relation :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_{eo}} = \frac{2.5\lambda}{22} \quad (2.67)$$

3.2 Les électrodes

Les activités de l'eau aux interfaces, à l'anode et à la cathode, qui interviennent dans le calcul de la charge en eau de la membrane, sont données par :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{sat}}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P^*}{P_{\text{sat}}} \quad (2.68)$$

avec : P^* Pression du mélange gazeux à l'interface, dans la zone active [Pa]
 P_{sat} Pression de vapeur saturante [Pa]
 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ Fraction molaire d'eau à l'interface

La pression de vapeur saturante est fonction de la température. Elle peut être donnée par la formule d'Antoine [Thèse Gerbaux p 229] :

$$P_{\text{sat}}(T) = e^{23.1961 - \frac{3816.44}{T - 46.13}} \quad (2.69)$$

Pour simplifier, on fait ici l'hypothèse que la pression partielle de vapeur d'eau est égale à la pression de vapeur saturante [Amphlett]. On considère également que le ralentissement du flux moléculaire dans la zone diffusionnelle est uniquement dû aux collisions entre molécules. La résistance à l'écoulement de l'eau liquide, offerte par le milieu poreux de l'électrode, n'est pas prise en compte ici. L'équation de Stefan-Maxwell permet alors de décrire le transport gazeux dans cette zone :

$$V_{x_i} = \frac{RT}{P} \left(\sum_{j=1}^n \frac{x_j F_{j, \text{gaz}} - x_j F_{i, \text{gaz}}}{D_{i,j}} \right) \quad (2.70)$$

avec : x_i Fraction molaire de gaz i
 F_i Flux molaire de gaz i [mol/s]
 $D_{i,j}$ Diffusivité effective du gaz i dans le gaz j [cm²/s]

La modélisation du transport est monodimensionnelle ; celui-ci s'effectue selon l'axe perpendiculaire à l'EME [Amphlett]. Dans ce paragraphe, nous notons z ce dernier de façon à ne pas introduire de confusion avec les fractions molaires des espèces. On considère ici que la cathode est alimentée en oxygène humidifié, décrit comme un mélange gazeux constitué d'oxygène et de vapeur d'eau. L'anode est alimentée en hydrogène pur.

Le flux d'oxygène est proportionnel au courant : $F_{O_2} = \frac{I}{4F}$ (2.71)

L'équation de Stefan-Maxwell appliquée à l'oxygène peut alors s'écrire :

$$\frac{dx_{O_2}}{dz} = \frac{RT}{P D_{O_2, H_2O}} \left(x_{H_2O} \frac{I}{4F} \right) \quad (2.72)$$

J.C. Amphlett montre que dans ce cas, on a :

$$x_{H_2O}^* = x_{H_2O}^{\text{canaux}} \cdot e^{\left(\frac{R \cdot T \cdot I \cdot l_d}{4 \cdot F \cdot P \cdot D_{O_2, H_2O}} \right)} \quad (2.73)$$

où l_d représente la largeur de la couche de diffusion (≈ 0.25 mm) et :

$$P_{O_2}^* = P_{\text{sat}} \cdot \left(\frac{1}{\frac{4.192 \times I}{e^{T^{1.334}} \cdot x_{H_2O}^{\text{canaux}}} - 1} \right) \quad (2.74)$$

Du côté anode, J.C. Amphlett donne la relation suivante :

$$P_{H_2}^* = \frac{P_{\text{sat}}}{2} \cdot \left(\frac{1}{\frac{1.653 \times I}{e^{T^{1.334}} \cdot x_{H_2O}^{\text{canaux}}} - 1} \right) \quad (2.75)$$

3.3 Les plaques bipolaires

Dans cette partie, nous ne faisons qu'une description succincte de la modélisation des plaques distributrices de gaz réalisée par le CEA [Poirot – Modélisation dynamique]. La différence entre la modélisation effectuée pour les plaques à canaux et celle faite pour les plaques à poreux apparaît essentiellement dans le calcul des pertes de pression.

La modélisation adoptée vaut à la fois pour les compartiments anodique et cathodique. Seules les grandeurs physiques relatives aux fluides diffèrent d'un compartiment à l'autre. Le modèle calcule l'évolution des concentrations en espèces présentes et de la température du fluide diphasique (gaz et eau liquide) au cours du temps. Il est basé sur les bilans de matière et d'énergie en régime transitoire. Pour chacune des espèces, la relation est du type :

$$V \frac{dC_i}{dt} = \sum F_{i,\text{entrée}} - \sum F_{i,\text{sortie}} + \sum F_{i,\text{produit}} - \sum F_{i,\text{consommé}} \quad (2.76)$$

avec :

C_i	Concentration molaire en espèce i [mol/m^3]
V	Volume considéré [m^3]
F_i	Flux molaire de l'espèce i [mol/s]

Les indices produit et consommé correspondent aux flux échangés avec le cœur de pile (EME). Les indices entrée et sortie identifient les flux entrant et sortant du compartiment.

Pour les deux bilans thermiques (fluide et poreux), la relation est d'une forme très voisine :

$$m c_p \frac{dT}{dt} = \sum Q_{\text{entrant}} - \sum Q_{\text{sortant}} + \sum Q_{\text{produit}} - \sum Q_{\text{consommé}} \quad (2.77)$$

avec :

$m c_p$	Capacité calorifique du fluide ou de la structure poreuse [J/K]
T	Température du fluide [K]
Q	Flux de chaleur [J/s]

La principale difficulté dans l'établissement du modèle de compartiment se situe dans l'expression des flux de matière et de chaleur mis en jeu dans les bilans. Les principales difficultés de la modélisation résident dans le traitement de :

- l'écoulement diphasique dans la mousse ou dans les canaux,
- la cinétique d'évaporation ou de condensation de l'eau,
- le transfert thermique entre le fluide diphasique et la phase solide.

3.3 Problèmes liés à l'empilement et aux cellules de grande taille

3.3.1 L'empilement

Les modèles se limitent en général à une seule cellule ou bien ils assimilent le stack à une cellule unique. Dans ce dernier cas, on suppose que toutes les cellules fonctionnent de manière identique d'un point de vue hydraulique, thermique et électrique. Cette hypothèse revient à négliger les effets de bord (comportement des cellules en bout d'empilement). Une autre solution également possible consiste à dupliquer le modèle de cellule autant de fois que le stack comporte de cellules. Cette solution trouve ses limites dans le temps de calcul nécessaire à la résolution du problème.

3.3.2 Les cellules de grande taille

Dans de nombreux modèles, on considère que la distribution du courant sur la surface active de l'électrode est homogène. Or, sur les cellules de grande taille, ce n'est pas toujours le cas. Il est d'abord en effet possible de constater, sur certaines piles, que la température dans la partie inférieure de la pile est plus élevée que celle de la partie supérieure. D'autre part, une détermination du champ magnétique dans la plaque bipolaire, suivie d'un calcul des densités de courant grâce aux équations de Maxwell, permet de mettre en évidence l'inhomogénéité de la répartition du courant. Régis Soulier a ainsi réalisé de telles mesures lors de son stage de DEA au CEA [DEA Soulier].

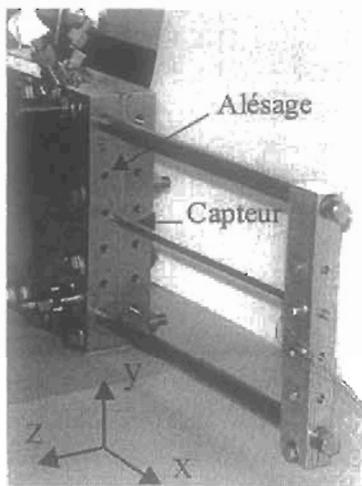


Figure 2.11 : dispositif de mesure du champ magnétique dans une cellule de pile au moyen de capteurs magnéto-résistifs glissés dans des alésages spéciaux usinés dans les plaques bipolaires [DEA Soulier]

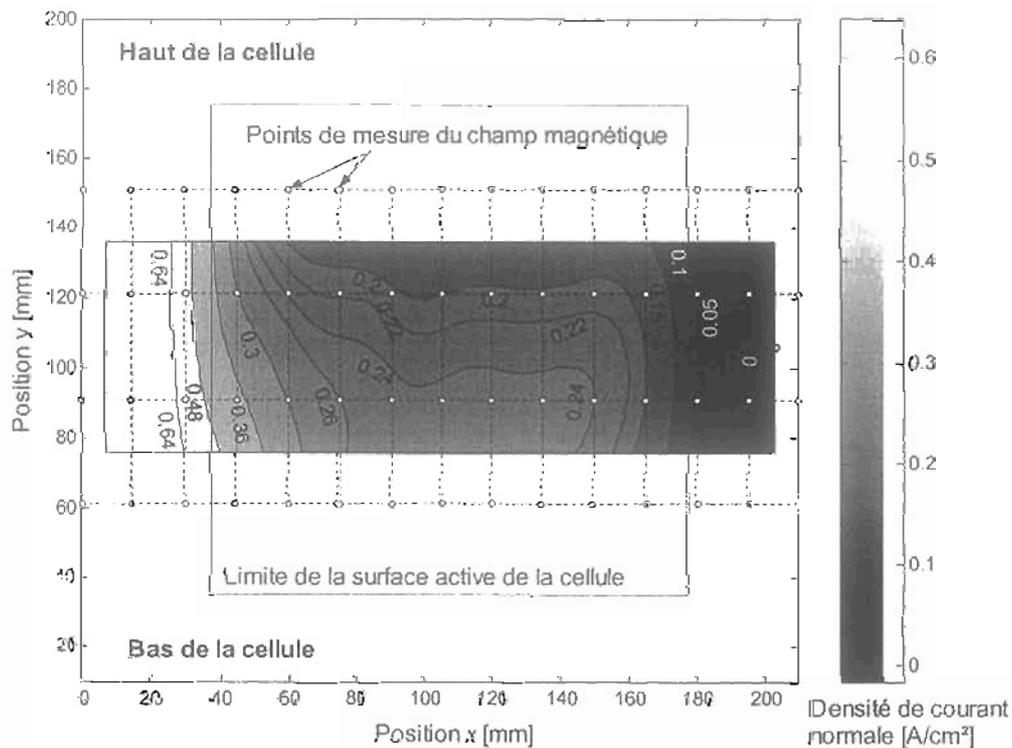


Figure 2.12 : cartographie des densités de courant sur une plaque bipolaire (courant de 200 A) issue de la mesure du champ magnétique dans la plaque

Pour rendre compte de cette inhomogénéité des courants et des températures, le modèle du CEA intègre une discrétisation de la cellule en tronçons, le long de l'écoulement des réactifs. Cette discrétisation est ajustée selon le degré de précision recherchée dans le calcul [Soutenance Thèse Poirot].

4 La réponse électrique en régime dynamique

Une modélisation simplifiée de la pile à combustible en régime dynamique est présentée. Le modèle prend en compte les phénomènes de transport de matière dans la couche de diffusion et les transferts de charge aux interfaces. Les phénomènes de transport de matière et de charge dans la couche active sont négligés, ainsi que les transports de matière dans les canaux d'amenée de gaz.

L'étude en dynamique se fait autour d'un point de fonctionnement statique, au moyen de perturbations de faible amplitude.

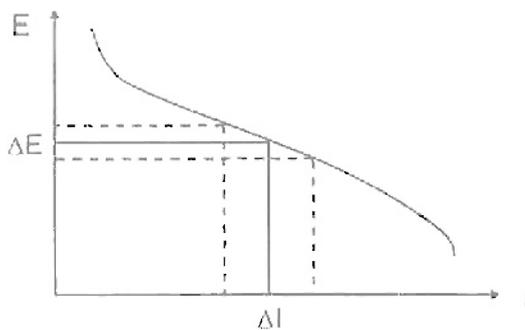
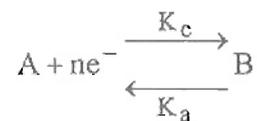


Figure 2.13 : étude dynamique d'un système électrochimique non linéaire autour d'un point de fonctionnement stationnaire

Pour cette étude de la pile en dynamique, on supposera, comme en stationnaire, que les réactions aux électrodes sont des réactions d'oxydo-réduction. On établit d'abord la fonction de transfert classique de l'impédance d'une électrode, puis celle d'une cellule de pile. Ces impédances sont exploitées en terme de circuits électriques équivalents. Les expressions des modèles fréquentiels peuvent être alors traduites dans le domaine temporel.

4.1 Structure de l'impédance faradique

On considère à nouveau la réaction redox d'ordre un suivante :



L'impédance faradique s'obtient par :
$$Z_f = \frac{\Delta E(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (2.78)$$

Elle se calcule après linéarisation de l'expression de la densité de courant faradique par développement en série de Taylor limité au premier ordre, au voisinage d'un point de fonctionnement stationnaire [Diard p 263].

Dans cette partie, afin de simplifier les écritures, nous adoptons la notation X à la place de $[X]$ pour l'expression de la concentration de l'espèce X .

$$\Delta i_f(t) = \frac{\partial i_f}{\partial E} \Delta E(t) + \frac{\partial i_f}{\partial B} \Delta B(0,t) + \frac{\partial i_f}{\partial A} \Delta A(0,t) \quad (2.79)$$

Après transformation de la Laplace, on obtient :

$$\Delta i_f(p) = \frac{\partial i_f}{\partial E} \Delta E(p) + \frac{\partial i_f}{\partial B} \Delta B(0,p) + \frac{\partial i_f}{\partial A} \Delta A(0,p) \quad (2.80)$$

Cette relation montre que l'impédance faradique Z_f est la somme de trois termes :

- la résistance de transfert R_t ,
- l'impédance de concentration Z_B de l'espèce B,
- l'impédance de concentration Z_A de l'espèce A.

$$\text{On a donc :} \quad Z_f = R_t + Z_B(p) + Z_A(p) \quad (2.81)$$

Avec :

$$R_t = \frac{1}{\frac{\partial i_f}{\partial E}} ; \quad Z_B(p) = -R_t \frac{\frac{\partial i_f}{\partial B} \Delta B(0,p)}{\Delta i_f(p)} ; \quad Z_A(p) = -R_t \frac{\frac{\partial i_f}{\partial A} \Delta A(0,p)}{\Delta i_f(p)} \quad (2.82)$$

En calculant les dérivées partielles de i_f à l'état stationnaire et en prenant en compte les conditions du transport de matière (cf Annexe 2.1), on obtient l'expression des impédances de concentration Z_A et Z_B :

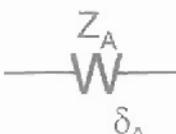
$$Z_A(p) = R_t K_c \frac{\delta_A}{D_A} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}} \quad \text{et} \quad Z_B(p) = R_t K_a \frac{\delta_B}{D_B} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}} \quad (2.83)$$

$$\text{avec :} \quad R_t = \frac{1}{n^2 f F[\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)]} \quad (2.84)$$

L'expression générale de l'impédance faradique Z_f est obtenue en mettant en série la résistance de transfert R_t , l'impédance de diffusion de l'espèce oxydante Z_A et l'impédance de diffusion de l'espèce réductrice Z_B [Diard p 265][DRU Toulouse p 66] :

$$Z_f = \frac{l}{n^2 f F [\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)]} \left(1 + K_c \frac{\delta_A}{D_A} \frac{\text{th} \left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p \right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p \right)^{0.5}} + K_a \frac{\delta_B}{D_B} \frac{\text{th} \left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p \right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p \right)^{0.5}} \right) \quad (2.85)$$

Remarque : quand les variations des concentrations interfaciales des espèces A et B sont négligeables (aucun transport de matière n'est limitant), l'impédance faradique Z_f se comporte comme une résistance, la résistance de transfert R_t ($\delta_A \rightarrow 0$ et $\delta_B \rightarrow 0$).



$Z_{W\delta_A}(p) = R_d \frac{\text{th}(\tau_d p)^{0.5}}{(\tau_d p)^{0.5}}$ avec :

$\tau_d = \frac{\delta_A^2}{D_A}$ et $R_d = \frac{K_c \frac{\delta_A}{D_A}}{n^2 f F [\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)]}$

Figure 2.14 : circuit équivalent et expression de l'impédance de diffusion convection pour l'espèce A dans l'approximation de Nernst

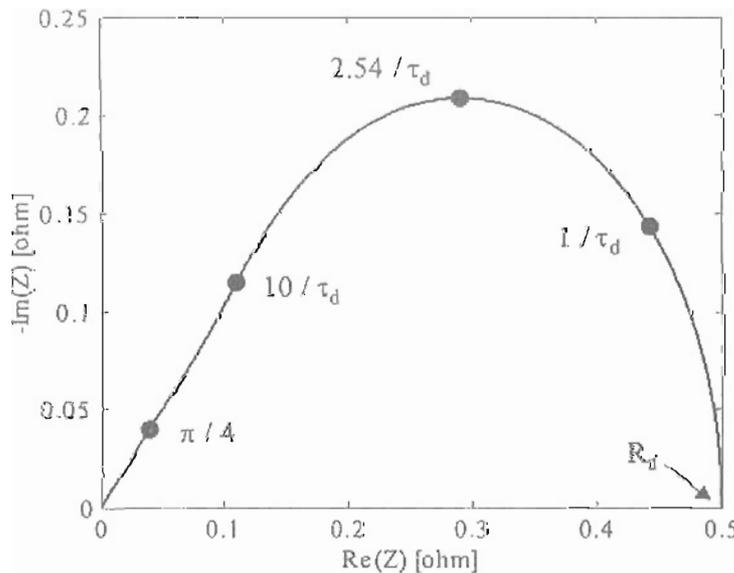


Figure 2.15 : graphe de l'impédance de diffusion convection [Diard p 248]
 $R_d = 0.5$; $\tau_d = 100$

Pour être exploitable dans des logiciels de simulation, la réponse fréquentielle doit ensuite être traduite dans le domaine temporel. L'impédance complexe de diffusion convection peut

être réécrite dans le domaine temporel au moyen de la transformée inverse de Laplace sous la forme de la série infinie suivante :

$$Z_{W_{\delta A}}(p) = R_d \frac{\text{th}(\tau_d p)^{0.5}}{(\tau_d p)^{0.5}} \xrightarrow{L^{-1}} Z_{W_{\delta A}}(t) = \frac{2R_d}{\tau_d} \left(\sum_{n=1}^{+\infty} e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 t}{4\tau_d}} \right) \quad (2.86)$$

On considère l'impédance d'un circuit $R_n C_n$ parallèle. Elle s'exprime dans le plan de Laplace et dans le domaine temporel de la manière suivante :

$$Z_{R_n C_n \text{ parallèle}}(p) = \frac{r}{1+pR_n C_n} \xrightarrow{L^{-1}} Z_{R_n C_n \text{ parallèle}}(t) = \frac{1}{C_n} e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \quad (2.87)$$

En posant, pour $1 \leq n \leq +\infty$:

$$R_n = \frac{8R_d}{(2n-1)^2 \pi^2} \quad \text{et} \quad C_n = \frac{\tau_d}{2R_d} \quad (2.88)$$

l'impédance de diffusion convection peut être traduite sous la forme du circuit électrique équivalent suivant :

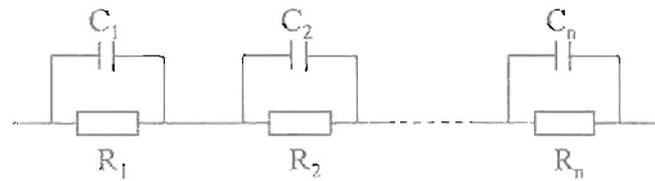


Figure 2.16 : approximation de l'impédance de diffusion convection par un schéma électrique équivalent

Plus le nombre n de circuit $R_n C_n$ utilisé est élevé, mieux on rend compte de l'impédance.

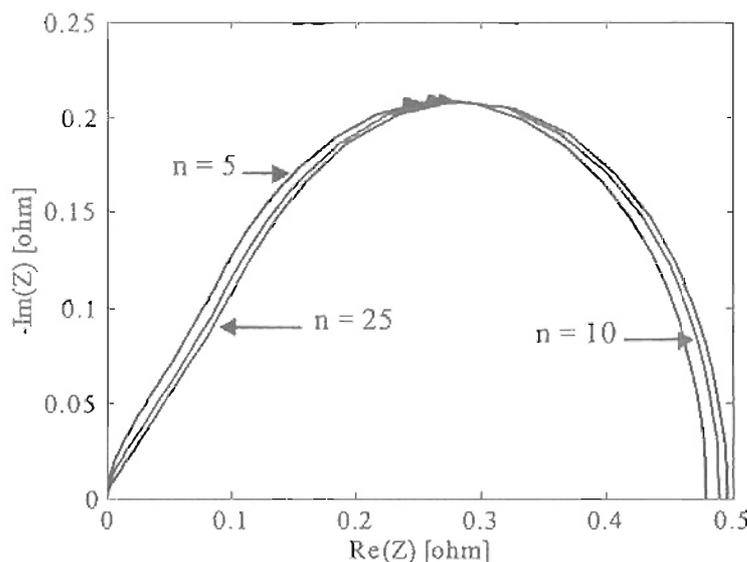


Figure 2.17 : diagrammes d'impédance de diffusion convection ($R_d = 0.5$; $\tau_d = 100$) établis à partir de circuits électriques équivalents pour différentes valeurs de n

Les simulations sont réalisées sous Matlab – Simulink, en utilisant la librairie spécialisée System Power Blockset.

4.2 Circuit électrique équivalent de la réaction redox

L'impédance faradique est associée à une capacité de double couche C_{dc} . L'impédance d'électrode se calcule alors à l'aide de la relation :

$$Z_{\text{electrode}}(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)} \quad (2.89)$$

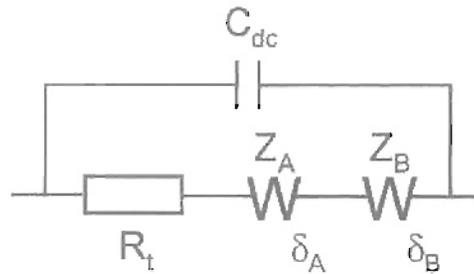


Figure 2.18 : circuit équivalent de l'impédance d'électrode en présence de variations non négligeables des concentrations interfaciales des espèces A et B [Diard p 266]

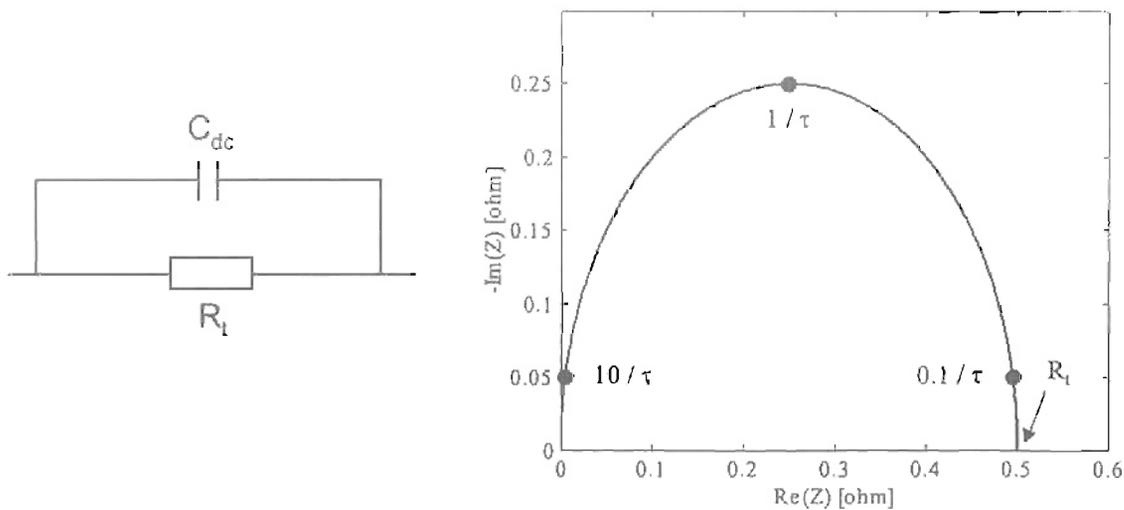


Figure 2.19 : circuit équivalent de l'impédance d'électrode en présence de variations négligeables des concentrations interfaciales des espèces A et B (aucun transport de matière n'est limitant) [Diard p 262].

Son diagramme d'impédance ($R_t = 0.5$; $C_{dc} = 10^{-3}$; $\tau = R_t \times C_{dc}$)

Les termes de l'impédance d'électrode peuvent être exprimés en fonction des courants limites de diffusion des espèces [DEA Walkiewicz] :

$$R_i = \frac{1}{i_0 n f \left[\alpha_a e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} \left(1 - \frac{i}{i_{dB}} \right) + \alpha_b e^{(-\alpha_b n f \eta_{act})} \left(1 - \frac{i}{i_{dA}} \right) \right]} \quad (2.90)$$

$$Z_A(p) = \frac{\frac{\delta_A}{D_A} \operatorname{th} \left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p \right)^{0.5}}{n^2 f F [A] \left[\alpha_a e^{(\alpha_a n f \eta_{act})} \left(1 - \frac{i}{i_{dB}} \right) + \alpha_b \left(1 - \frac{i}{i_{dA}} \right) \right]} \left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p \right)^{0.5} \quad (2.91)$$

$$Z_B(p) = \frac{\frac{\delta_B}{D_B} \operatorname{th} \left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p \right)^{0.5}}{n^2 f F [B] \left[\alpha_a \left(1 - \frac{i}{i_{dB}} \right) + \alpha_b e^{(-\alpha_b n f \eta_{act})} \left(1 - \frac{i}{i_{dA}} \right) \right]} \left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p \right)^{0.5} \quad (2.92)$$

4.3 Circuit électrique équivalent d'une cellule de pile à combustible

Une cellule de pile se compose de deux électrodes associées à une résistance modélisant l'impédance de la membrane. Un terme inductif modélisant l'impédance de connexion (fils) peut être placé en série. L'impédance totale de la pile s'écrit donc :

$$Z_{PAC}(p) = Z_{electrode1}(p) + R_{membrane} + Z_{electrode2}(p) + p L_{connexion} \quad (2.93)$$

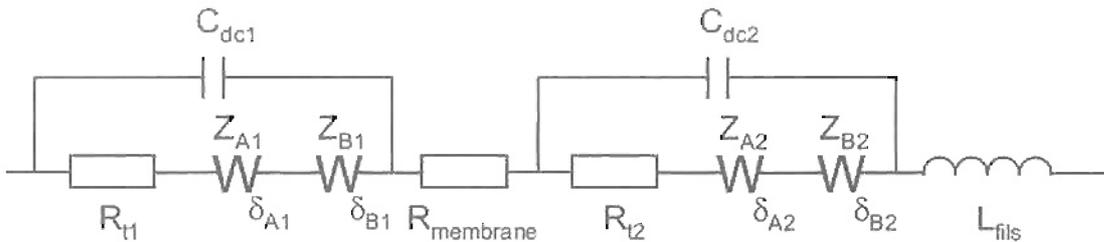


Figure 2.20 : circuit équivalent d'une cellule de pile

4.4 Diagrammes d'impédance

Des graphes d'impédance peuvent alors être établis le long de la courbe de polarisation, soit en faisant des hypothèses sur la cinétique des réactions (deux systèmes réversibles, deux systèmes irréversibles, un système réversible et l'autre pas), soit en n'en faisant pas sur la cinétique mais en considérant que les facteurs de symétrie des réactions valent 0.5.

Pour tracer la courbe de polarisation, les valeurs des différents coefficients sont issues de [DEA Walkiewicz]. Ce sont les mêmes que ceux qui ont été utilisés pour tracer les graphes densités de courant – potentiel.

$$\begin{aligned}
 &F = 96484 \text{ C/mol} ; f = 38.9 \text{ V}^{-1} ; i_{01} = i_{02} = 0.01 \text{ A/cm}^2 ; R_{\text{membrane}} = 0.1 \Omega ; \\
 &m_{A1} = m_{B1} = m_{A2} = m_{B2} = 10^{-3} \text{ cm/s} ; n_1 = 2 ; n_2 = 4 ; E_{\text{rev}1} = 0 \text{ V} ; E_{\text{rev}2} = 1 \text{ V} ; \\
 &[A1]_{\text{equ}} = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 ; [B1]_{\text{equ}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 ; \\
 &[A2]_{\text{equ}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 ; [B2]_{\text{equ}} = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 ; \\
 &\Rightarrow i_{dA1} = -0.193 ; i_{dB1} = 1.5437 ; i_{dA2} = -1.1578 ; i_{dB2} = 0.3859 ;
 \end{aligned}$$

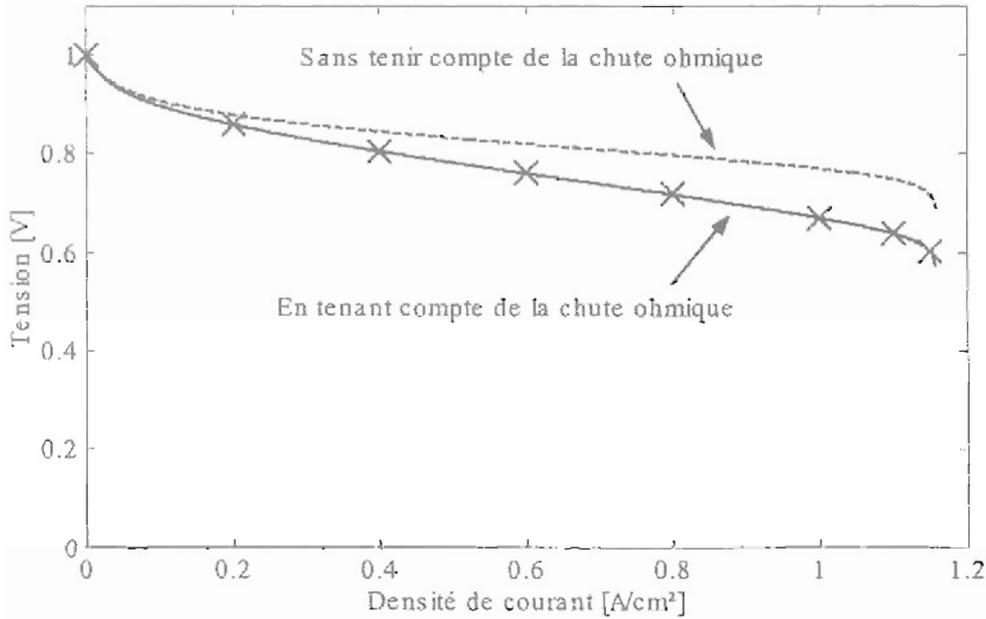


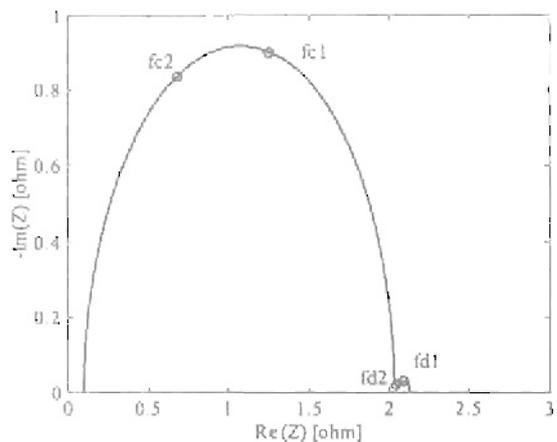
Figure 2.21 : courbe de polarisation pour des facteurs de symétrie égaux à 0.5

Pour tracer les diagrammes d'impédance, nous avons utilisé les capacités de double couche et les constantes de temps liées aux transports suivantes :

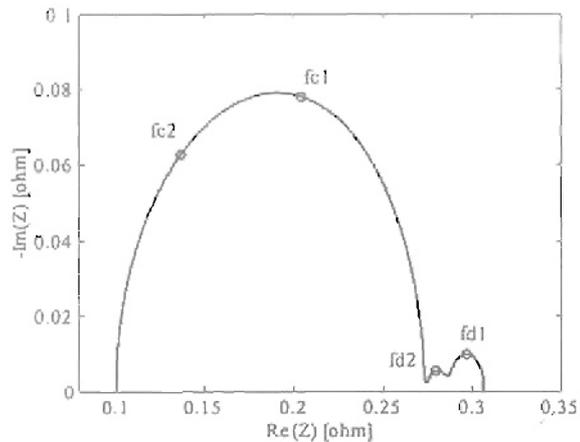
$$C_{dc1} = C_{dc2} = 10^{-3} \text{ F} ;$$

$$\tau_{dA1} = \frac{\delta_{A1}^2}{D_{A1}} = 10^2 \text{ s} \quad \tau_{dB1} = \frac{\delta_{B1}^2}{D_{B1}} = 10^2 \text{ s}$$

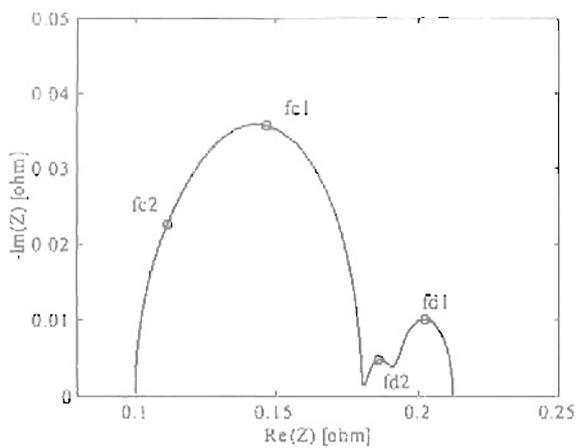
$$\tau_{dA2} = \frac{\delta_{A2}^2}{D_{A2}} = 1 \text{ s} \quad \tau_{dB2} = \frac{\delta_{B2}^2}{D_{B2}} = 1 \text{ s}$$



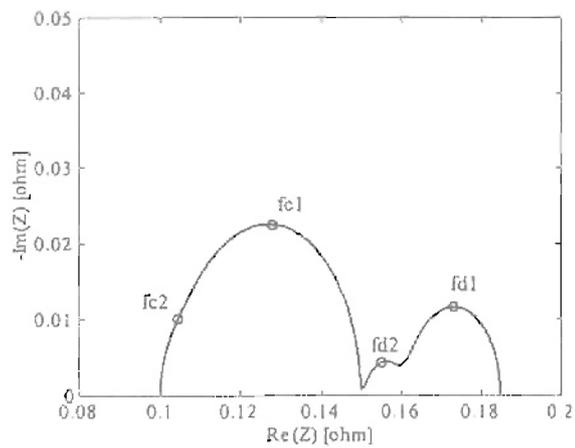
$i = 0 \text{ A/cm}^2$



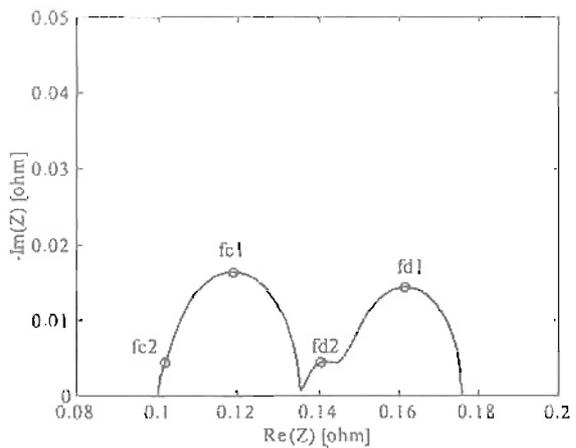
$i = 0.2 \text{ A/cm}^2$



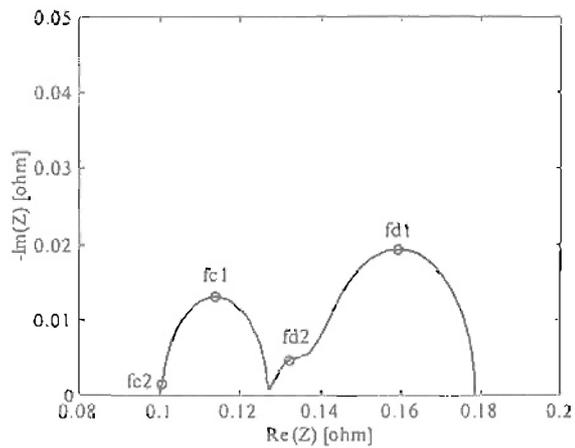
$i = 0.4 \text{ A/cm}^2$



$i = 0.6 \text{ A/cm}^2$



$i = 0.8 \text{ A/cm}^2$



$i = 1.0 \text{ A/cm}^2$

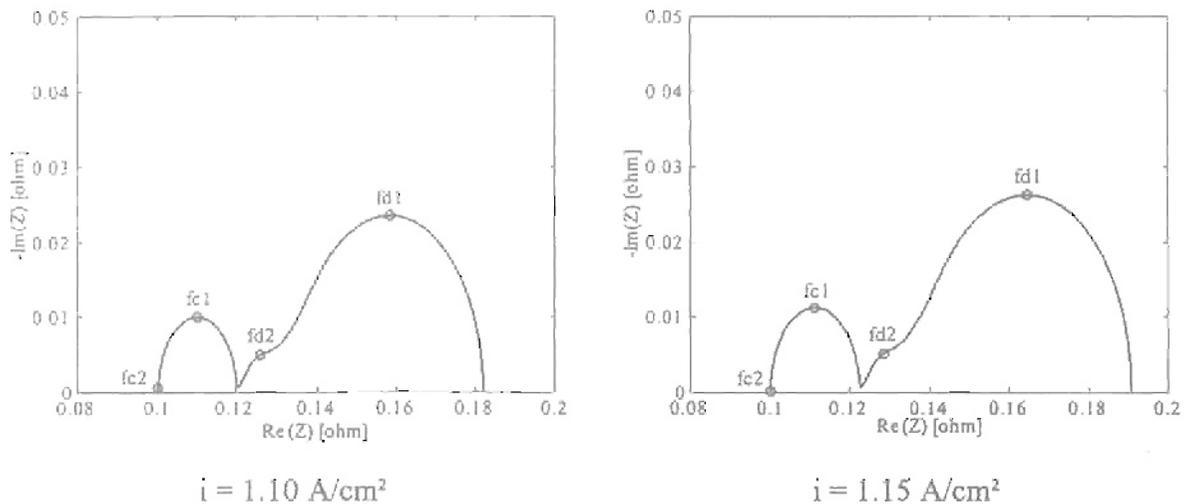


Figure 2.22 : diagrammes d'impédance établis le long de la courbe de polarisation

Sur ces diagrammes, la fréquence est croissante de gauche à droite. La limite en haute fréquence (partie imaginaire nulle) correspond à la résistance interne de la pile ($R_{\text{membrane}} = 0.1 \Omega$). La limite en basse fréquence correspond à la résistance de polarisation.

Les graphes sont constitués de quatre « arcs ». Les deux arcs hautes fréquences, ici pratiquement confondus, correspondent au transport de charge (transfert d'électrons). Les deux arcs basses fréquences, qui se confondent ici en partie, correspondent eux au transport de matière des espèces intervenant dans la réaction redox.

Les fréquences caractéristiques $fc1$, $fc2$, $fd1$ et $fd2$ ont été reportées sur les diagrammes. Ces fréquences sont calculées de la manière suivante :

$$fc1 = \frac{1}{2\pi \times R_t1 \times C_{dc1}} \quad fc2 = \frac{1}{2\pi \times R_t2 \times C_{dc2}} \quad (2.94)$$

$$fd1 = \frac{2.54}{2\pi \times \tau_d1} \quad fd2 = \frac{2.54}{2\pi \times \tau_d2} \quad (2.95)$$

On observe sur ces diagrammes que, pour une densité de courant croissante, la taille des arcs de transfert de charge diminue alors que celle des arcs de transport de matière augmente.

Des mesures d'impédance ont été effectuées au CEA par T. Pascal sur un stack de pile PEM [T. Pascal]. L'originalité du travail réalisé réside dans le fait que les mesures ont été faites sur un stack entier d'une puissance de 5 kW, alors que de nombreuses études ne portent que sur des mono-cellules de laboratoire. La pile délivre un courant de 500 A sous une tension de 10V. L'impédancemètre utilisé est un générateur de courant sinusoïdal à fréquence et amplitude variables (fréquence comprise entre 1.6Hz et 22 kHz, amplitude maximale de 40A). Il permet de superposer au courant de polarisation de la PAC un courant sinusoïdal dont l'amplitude est environ 10 fois plus petite que celle du courant de polarisation et de mesurer la perturbation de tension qui en résulte pour en déduire l'impédance de la pile. C'est un moyen d'investigation très puissant pour étudier et prévoir le comportement des générateurs électrochimiques et particulièrement celui d'une pile PEM.

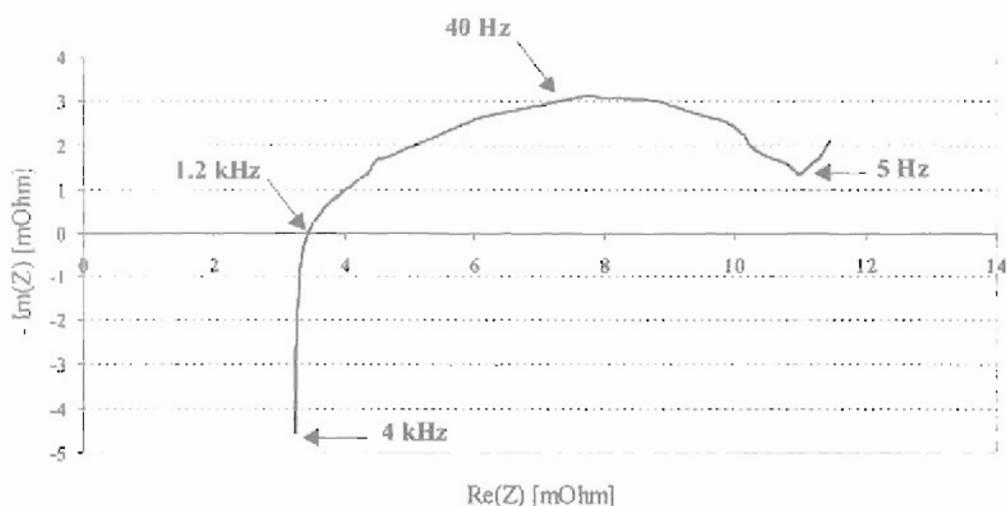


Figure 23 : diagramme d'impédance, courant de polarisation de 300 A

On retrouve sur le graphe de la figure ci-dessus, en allant des hautes fréquences vers les basses fréquences [EVS18 impédance] :

- un comportement inductif pour des fréquences comprises entre 4 kHz et 1.2 kHz. Celui-ci est dû aux inductances de câblage, aux connections. On pourrait aussi l'imputer à une circulation d'eau dans la pile, entraînant une circulation en boucle du courant et donnant ainsi naissance à une inductance de fuite. Cette hypothèse est confirmée par l'essai en assèchement de la pile au cours duquel aucun comportement inductif n'a été mis en évidence. D'autre part, un essai à courant de polarisation nul, lors duquel l'eau est présente dans la pile mais ne circule pas, a montré que la pile était bien moins inductive à vide qu'en charge.
- un comportement purement résistif pour une fréquence proche de 1.2 kHz. La résistance mesurée est de 3.4 mΩ (partie imaginaire nulle).
- un comportement capacitif pour les fréquences inférieures à 1.2 kHz. Le premier arc est probablement dû au transfert de charges même si sa forme ne correspond pas au demi-cercle théorique attendu. A la fréquence de 200 Hz, une sorte de point d'inflexion a été observée sur les différents relevés. Le sommet de l'arc est atteint pour une fréquence voisine de 40 Hz. A partir de 5 Hz, un autre arc semble se dessiner mais il n'a pu être mis d'avantage en apparence à cause de la limitation en fréquence de l'impédancemètre utilisé (1.6 Hz). Cet arc traduirait des phénomènes de transport de matière et de diffusion.

D'autres essais ont été réalisés par T. Pascal. L'un d'eux a consisté à observer la réponse fréquentielle de la pile pour différentes valeurs du courant de polarisation.

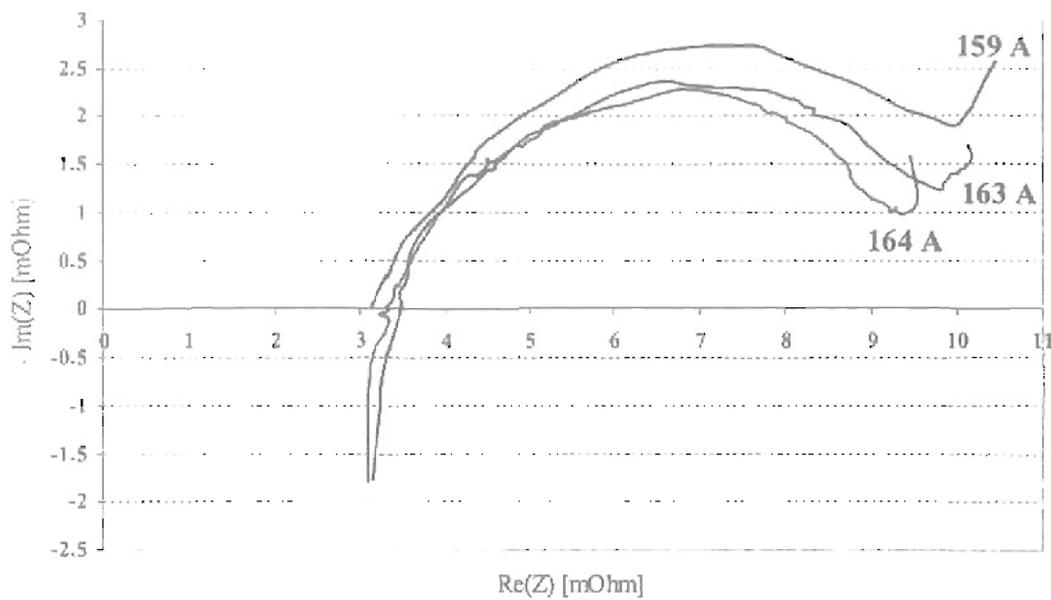


Figure 24 : diagramme d'impédance pour différents courants de polarisation

Pour des fréquences comprises entre 200 Hz et 2 Hz, on constate que la pile a tendance à devenir moins capacitive quand le courant augmente. Cette diminution de la taille de l'arc relatif au transfert de charges avec l'augmentation du courant a été également observée sur les graphes d'impédance calculés précédemment.

Compte tenu des données expérimentales collectées et de la plage de fréquence limitée, il n'est envisageable ici que de proposer des circuits électriques équivalents simplifiés de la pile.

Circuit équivalent n°1

On fait l'hypothèse que le premier arc capacitif (établi pour les fréquences comprises entre 1.2 kHz et 5 Hz) est seulement dû à des phénomènes liés aux transferts de charge. Comme sa forme expérimentale ne constitue pas un demi-arc de cercle, on peut imaginer qu'il est en fait constitué de deux demi-arcs de cercles. Voici alors un circuit électrique possible :

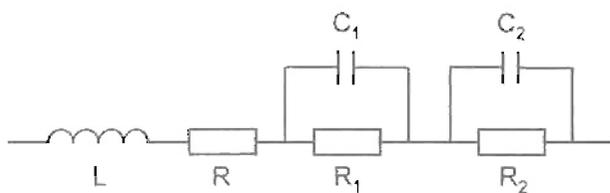


Figure 25 : circuit électrique équivalent simplifié de l'impédance de la pile n°1

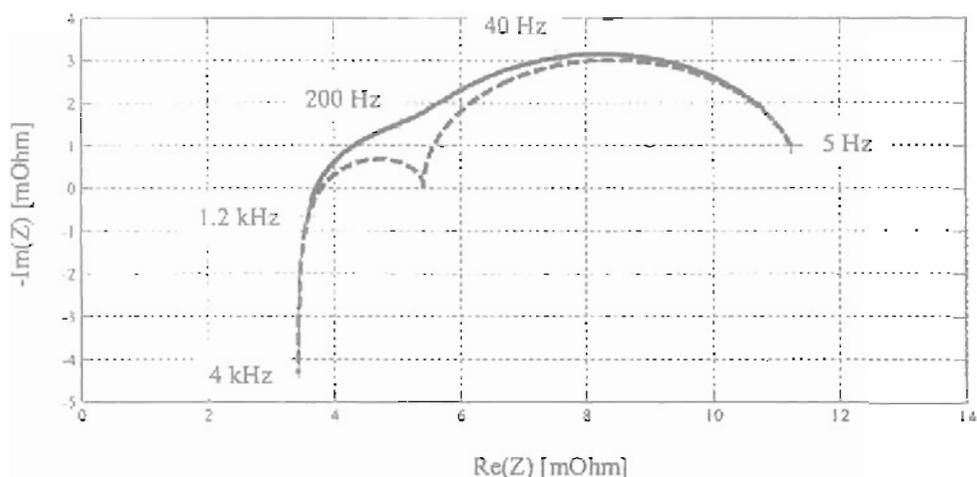


Figure 26 : diagramme d'impédance du circuit n°1, simulé pour les paramètres suivants :
 $R_2 = 2 \text{ m}\Omega$; $C_2 = 0.2274 \text{ F}$; $R_1 = 6 \text{ m}\Omega$; $C_1 = 0.8842 \text{ F}$; $R = 3.4 \text{ m}\Omega$; $L = 0.18 \text{ }\mu\text{H}$

Les valeurs choisies pour les différents éléments du circuit nous permettent de nous rapprocher sensiblement de la forme de l'impédance relevée expérimentalement.

Le second arc capacitif, établi pour des fréquences inférieures à 5 Hz, pourrait être modélisé par une impédance de diffusion.

Circuit équivalent n°2

On fait l'hypothèse que le premier arc capacitif (établi pour les fréquences comprises entre 1.2kHz et 5Hz) est dû d'une part à des phénomènes liés aux transferts de charge pour les plus hautes fréquences et d'autre part à des phénomènes liés aux transports de matières pour les plus basses fréquences. On peut imaginer que ce premier arc capacitif est fait d'un demi-cercle (transferts de charge) et d'un quart de lemniscate (impédance de diffusion, convection). Un circuit de Randles avec une impédance de diffusion peut alors constituer un circuit électrique possible :

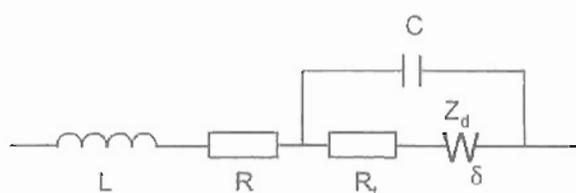


Figure 27 : circuit électrique équivalent simplifié de l'impédance de la pile n°2

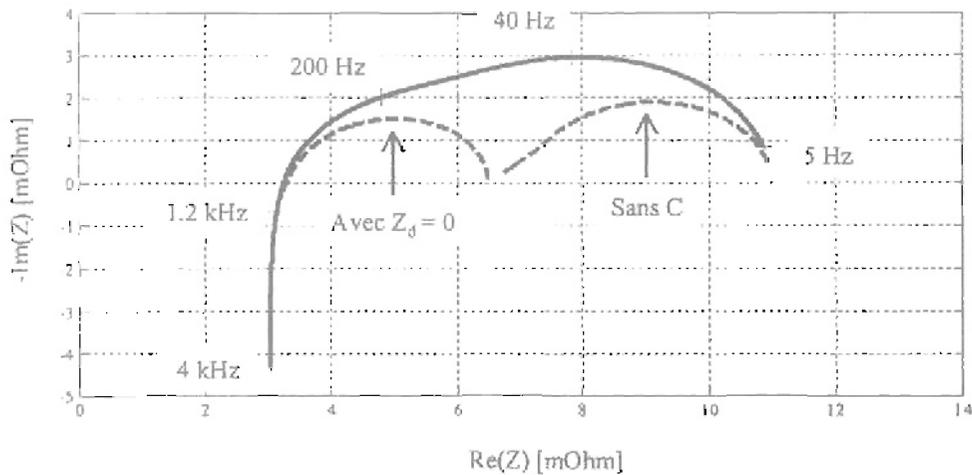


Figure 28 : diagramme d'impédance du circuit n°2, simulé pour les paramètres suivants :
 $C = 0.18 \text{ F}$; $R_t = 3.5 \text{ m}\Omega$; $R_d = 4.5 \text{ m}\Omega$; $\tau_d = 0.0101 \text{ s}$; $R = 3 \text{ m}\Omega$; $L = 0.18 \mu\text{H}$

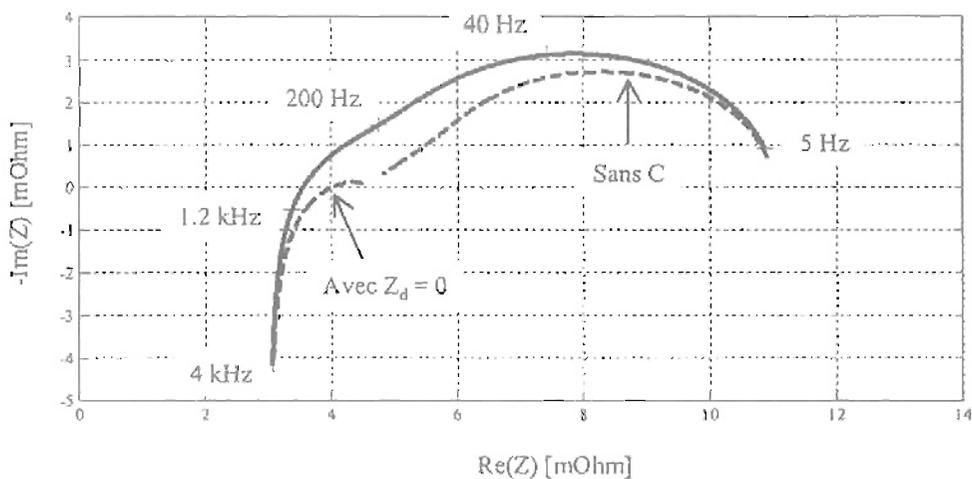


Figure 29 : diagramme d'impédance du circuit n°2, simulé pour les paramètres suivants :
 $C = 0.118 \text{ F}$; $R_t = 1.5 \text{ m}\Omega$; $R_d = 6.5 \text{ m}\Omega$; $\tau_d = 0.0101 \text{ s}$; $R = 3 \text{ m}\Omega$; $L = 0.18 \mu\text{H}$

Des essais expérimentaux complémentaires ainsi qu'une réflexion théorique plus poussée nous permettraient de mieux interpréter les graphes d'impédance dont nous disposons déjà.

5 Quel modèle de pile pour quelle application?

Nous passons en revue différents types de modèles, du plus simple aux plus aboutis, en tentant de définir quels peuvent être leurs applications dans le domaine du génie électrique.

Le pur modèle de représentation :

la courbe de polarisation statique du type $U = f(I)$

Pour des conditions données de température, de pressions, d'humidification de la membrane, la courbe de polarisation d'une cellule unique ou d'un stack est représentée par un tableau de valeurs fournissant une tension en sortie pour un courant donné en entrée. Ce type de courbe peut par exemple être utile à l'électrotechnicien devant concevoir un convertisseur pour la pile

et qui a par conséquent besoin, dans un premier temps, de connaître les plages de tension et de courant de celle-ci. L'électrotechnicien doit néanmoins savoir que, pour d'autres conditions de température, de pressions, la courbe de polarisation peut avoir une allure autre.

D'un point de vue électrique, la pile est modélisée par une source de tension mise en série avec une résistance dont la non linéarité ne dépend que du courant. Soit on considère que c'est un modèle purement statique dont on n'attend aucune réponse temporelle, soit on considère qu'il constitue une représentation fréquentielle valable pour une seule fréquence donnée. A la vue d'un diagramme d'impédance, ce type de modèle purement résistif n'est valable que pour une fréquence de l'ordre du kHz, ce qui n'est d'ailleurs pas très éloigné de la fréquence de fonctionnement des convertisseurs actuels. Ce type de modèle ne s'avère néanmoins pas assez précis si un dimensionnement fin du convertisseur est envisagé (par exemple dimensionnement des circuits d'aide à la commutation et des filtres). En général, il faut mettre une petite inductance en série avec la résistance de pile. On aboutit alors à un modèle hautes fréquences très simple de la pile.

La courbe de polarisation peut être représentée non pas par un tableau de point mais par une fonction mathématique quelconque sans signification physique, du type loi polynomiale. Celle-ci peut représenter très précisément l'allure de la tension pour des conditions physiques données ; par contre, sa plage de validité ne dépasse pas celle des essais qui ont permis l'identification de ses coefficients.

Le modèle semi empirique :

la courbe de polarisation statique du type $U = f(I, T, P, \dots)$

La tension aux bornes d'une cellule ou d'un stack est calculée au moyen d'une fonction paramétrée par le courant de pile, sa température, les pressions des réactifs, le chargement en eau de la membrane... La forme mathématique de la fonction repose sur des concepts physiques (par exemple, une dépendance logarithmique de la tension en fonction du courant reflète un phénomène d'activation); par conséquent, le domaine de validité de ce type de modèle, dit de connaissance, est plus étendu que celui du modèle de représentation évoqué précédemment. Les résultats sont toujours qualitativement corrects même si, dans des conditions physiques particulières, ce modèle de connaissance peut s'avérer être un peu moins précis que le modèle de représentation.

Une expression du type $U = f(I, T, P, \dots)$ permet d'observer les effets de la variation de la température, de la pression ... sur la tension de pile. Il faut conserver à l'esprit que la forme de l'expression mathématique de la tension a été établie en considérant des phénomènes électrochimiques se déroulant dans le cœur de pile. Or, souvent, dans de nombreux modèles, les pressions des réactifs par exemple, venant alimenter l'équation, ne correspondent pas aux conditions locales de pressions (au niveau de l'EME) mais à celles du canal. Les phénomènes hydrauliques, thermiques ayant lieu entre le canal et le cœur de pile ne sont donc pas pris en compte. Les paramètres présents dans l'expression de la courbe de polarisation sont eux-mêmes difficiles à évaluer ; les mesures ne pouvant être faites localement, un plan d'expériences doit être établi pour les identifier à partir de mesures de pressions, de température... externes.

D'un point de vue électrique, la pile est modélisée par une source de tension mise en série avec une résistance non linéaire. Ce modèle statique, comme le précédent, ne fournit une réponse temporelle correcte que pour une fréquence donnée, ou une plage de fréquence restreinte. Ce modèle est bien adapté à une utilisation de type contrôle commande ; il peut en effet, dans des simulations, être aisément associé à des modèles topologiques et moyens de convertisseurs électriques en vue d'élaborer des lois de commande, d'étudier l'interaction entre un système pile à combustible et le réseau électrique [Candusso IECON'02][Candusso Geviq'2002].

Le modèle haute fréquence simplifié et semi empirique

Ce modèle constitue un développement du précédent. D'un point de vue électrique, la pile est par exemple modélisée par une source de tension, une résistance non linéaire, une inductance, un dipôle RC parallèle rendant compte du transfert de charges. Ainsi, seuls les phénomènes hautes fréquences sont modélisés : la plage de fréquence est comprise entre quelques kilohertz et quelques centaines, voire dizaines de hertz. Les valeurs des résistances, de l'inductance et de la capacité peuvent être identifiées à partir de diagrammes d'impédance établis dans des conditions physiques données. Ce type de modèle, assez simple, est bien adapté à l'usage que peuvent en faire les électriciens concepteurs de convertisseurs d'électronique de puissance ; il sera utilisé dans le chapitre 5.

Le modèle analytique et fréquentiel

Ce modèle correspond à celui développé par le LEPMI et décrit dans le paragraphe 4 de ce chapitre. Il est destiné à la compréhension de mécanismes physiques de la pile tels que le transfert de charges, le transfert de matière se déroulant dans des conditions de température, de pressions stationnaires. La possibilité de tracer des graphes d'impédance permet de visualiser la manifestation de ces phénomènes, grâce aux différents arcs et à leurs fréquences caractéristiques. L'élaboration de ce type de modèle et la détermination de ses coefficients vont de pair avec une bonne maîtrise de la technique de l'impédancemétrie. Celle-ci permet d'estimer la valeur de la résistance interne de la pile en fonctionnement ; elle constitue un moyen efficace pour contrôler le bon fonctionnement des cellules, la qualité de l'alimentation en gaz ou l'état d'humidification de la membrane. Il pourrait être envisagé un jour d'utiliser un tel système de mesure permettant un contrôle "en ligne" de la pile présente dans un dispositif embarqué.

L'allure des diagrammes d'impédance, mesurée expérimentalement, peut être retrouvée au moyen du modèle analytique, de façon assez précise. Toutefois, les mesures doivent souvent être effectuées sur des cellules de dimensions réduites de façon à garder des conditions physiques locales homogènes (température, distribution des courants uniforme sur la surface active).

Le modèle dynamique d'un point de vue hydraulique et thermique

Ce type de modèle, développé par le CEA, répond aux besoins des industriels de l'automobile et de la traction électrique. Un véhicule subit de nombreuses successions d'accélération et de freinages ; aussi sa "source d'énergie" fonctionne-t-elle la majeure partie du temps en régime transitoire. Ce qui implique que le modèle doit indispensablement fonctionner en dynamique, d'un point de vue hydraulique et thermique, pour rendre une image fidèle du comportement réel de la pile au cours du temps. Les phénomènes étudiés, pris en compte et mis en évidence par le modèle, ont généralement des durées supérieures à 0.1 s environ. Les simulations peuvent traiter des phénomènes se déroulant sur plusieurs minutes.

Les modèles de pile du CEA associent des modèles de connaissance de la membrane, des électrodes (zones active et diffusionnelle), des compartiments anode et cathode (plaques distributrices de gaz à canaux ou à poreux) à un calcul de la réponse électrochimique du cœur de pile. Cette dernière est calculée à partir d'une relation électrique de type semi-empirique et est basée sur l'hypothèse d'un régime pseudo-stationnaire. La durée, au bout de laquelle le régime permanent de la réponse électrochimique est atteint, est négligée devant les durées au bout desquelles sont atteints les régimes permanents concernant les bilans thermique et de matière.

La pile à combustible peut être soit assimilée à une cellule unique, soit discrétisée en un nombre donné de cellules. Une discrétisation le long de l'écoulement des réactifs est

également possible. Ces deux types de discrétisation permettent de rendre compte des inhomogénéités en concentration, en température et en densité de courant dans le stack.

Le modèle de pile du CEA, associé à des modèles d'auxiliaires (compresseur, échangeur, pompe...), est particulièrement bien adapté à la simulation des chaînes de traction de véhicule sur des profils de mission temps - vitesse. Il nous a ainsi été possible de le mettre en œuvre dans des modèles de chaînes de traction à source hybride PAC/supercondensateurs (chapitre 4). Dans le chapitre suivant, nous étudions la technologie des supercondensateurs et leur modélisation.

Chapitre 3

Le supercondensateur, un dispositif tampon destiné au stockage rapide de l'énergie

1 Les condensateurs classiques

Un condensateur classique stocke l'électricité de façon statique, par accumulation de charges, sur ses deux électrodes servant de collecteurs quand on impose un potentiel entre celles-ci. Ces électrodes sont séparées soit par le vide, soit par un matériau diélectrique en couche mince. La tension entre les armatures peut être très élevée, de l'ordre de plusieurs kV/cm. Comme l'accumulation des charges par polarisation des électrodes se fait sans modification de structure aux électrodes, la longévité de ce type de système en cyclage charge / décharge est très élevée : plusieurs dizaines de milliers de tels cycles sont possibles. De plus, les temps de charge / décharge sont très brefs (<ms) ; les puissances impulsionnelles peuvent être donc très élevées. Par contre, même si la différence de potentiel entre les électrodes peut être très grande, l'énergie stockée est en général assez faible (1 mWh/kg à 0.5 Wh/kg). Les condensateurs classiques présentent en effet une faible capacité (de l'ordre du μF ou du pF généralement).

Les figures ci-dessous présentent le principe de l'accumulation des charges dans un condensateur classique et le modèle haute fréquence utilisé classiquement pour les condensateurs.

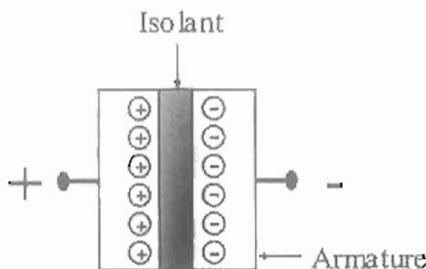


Figure 3.1 : accumulation des charges dans un condensateur classique

Le comportement électrique d'un supercondensateur est différent de celui d'un condensateur classique. Cette différence s'explique notamment par la nature des matériaux employés.

2 Les supercondensateurs

Ce type de condensateur possède différentes dénominations françaises. En voici quelques-unes : supercondensateurs, supercapacités, ultracondensateurs, condensateurs à double couche, pseudosupercondensateurs... Comme nous le verrons, certaines dénominations peuvent faire référence à un type particulier de supercondensateur.

Les principaux fabricants de supercondensateurs sont : Maxwell-Matsushita-Siemens (Epcos), Montena, ABB, Nec, Panasonic, Elna, Tokin, Saft, Econd International, Evans, Mallory, Ness.

2.1 Historique

A la fin des années 50, les programmes de recherche menée sur les électrodes de carbone pour piles à combustible ont eu des conséquences inattendues : elles ont en effet débouché sur la technologie des supercondensateurs. C'est le Dr R. Rightmire, de la Standart Oil of Ohio Research Center (SOHIO), qui met en évidence la possibilité d'utiliser la capacité de double couche de l'interface des matériaux à grande surface spécifique, utilisés alors dans les piles, pour stocker de l'énergie. Les premiers brevets datent de 1957 (H.E. Becker, US Patent 2 800 616, General Electric). Les premières tentatives de mise sur le marché de ces composants sont faites par SOHIO en 1969. A la fin des années 70, NEC et Matsushita commencent à commercialiser des supercondensateurs. En 1989, le DOE (Department of Energy) initie un programme visant à développer la technologie des supercondensateurs et à la rendre notamment apte à fonctionner dans des véhicules hybrides.

2.2 Principaux types de supercondensateurs

On distingue trois grandes familles de supercondensateurs. C'est principalement la nature de leurs électrodes qui les différencie.

2.2.1 Les supercondensateurs aux électrodes en charbons actifs

Le charbon actif est un composé carboné (80 % de carbone) de très grande surface spécifique (de 1000 m²/g à 4000 m²/g) [Le Goff]. L'électricité est stockée à l'interface électrode / électrolyte par accumulation d'ions ; c'est le phénomène de double couche électrochimique et le fonctionnement est alors de type électrostatique. La double couche électronique provient de l'hétérogénéité de la distribution des charges à l'interface entre une électrode conductrice électronique et un électrolyte conducteur ionique. Lorsque les électrodes sont chargées, il se produit une accumulation d'espèces ioniques de charges opposées sur l'interface. La capacité spécifique de chaque électrode en charbon actif est de l'ordre de 100 F/g lorsque l'électrolyte qui leur est associé est de nature organique, et de 200 F/g si celui-ci est aqueux. L'intérêt de l'électrolyte organique est d'offrir une tension par cellule plus élevée (de l'ordre de 3V) et ainsi une haute densité d'énergie. En contrepartie, l'électrolyte aqueux, en raison de sa conductivité élevée, permet de réaliser des supercondensateurs de haute puissance spécifique. Les densités d'énergie obtenues sont de l'ordre de 4 à 6 Wh/kg (soit 5 à 10 fois moins qu'un accumulateur au plomb) pour une densité de puissance de quelques kW/kg.

Alors qu'un condensateur à feuille de polypropylène de 100 µm d'épaisseur présente une capacité voisine de 20 pF / cm², un supercondensateur possédant des électrodes en charbon actif a une capacité de 300 F / g pour 30 µF / cm². Il existe donc un facteur égal à 10⁶ entre les deux capacités.

Les supercondensateurs développés par Maxwell-Matsushita-Siemens (Epcos) et basés sur la technologie des électrodes métal/carbone associées à un électrolyte organique non aqueux offrent une densité d'énergie et une densité de puissance pouvant atteindre respectivement 10 Wh/kg et 10 kW/kg. Leurs temps de décharge varient entre 0.3 s et 60 s. Leur durée de vie peut excéder 500-000 cycles de charge et décharge. La faible tension maximale de 2.3 V aux bornes d'un élément possédant une capacité de 2700 F (type PC2500 ou PC7223) implique que l'on soit souvent obligé de mettre un nombre important d'éléments en série dans le cas d'applications véhicule électrique. Il existe d'ailleurs un module intégrant 28 éléments de 2700 F et délivrant une tension nominale de 56 V.

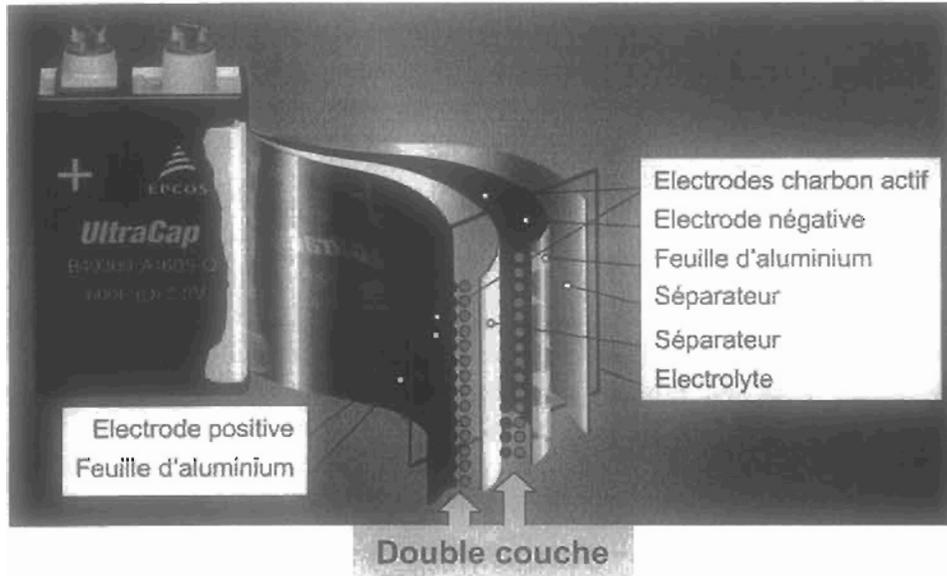


Figure 3.2: structure d'un supercondensateur

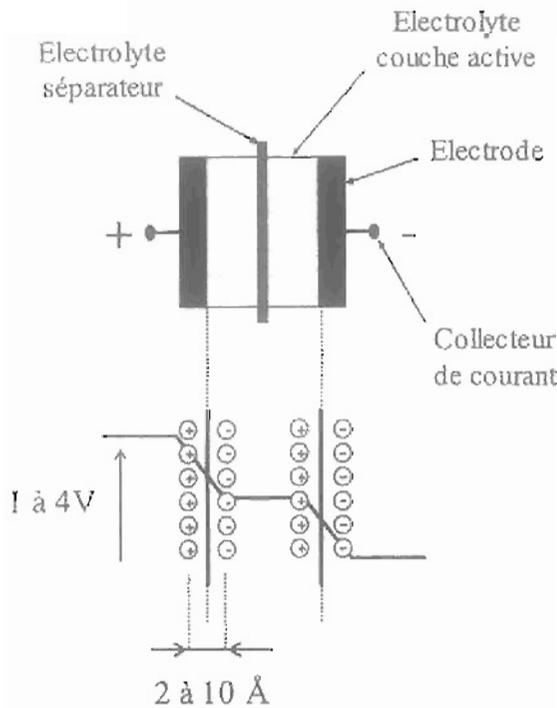


Figure 3.3 : structure du supercondensateur et principe de la double couche (représentation simplifiée de type planaire)

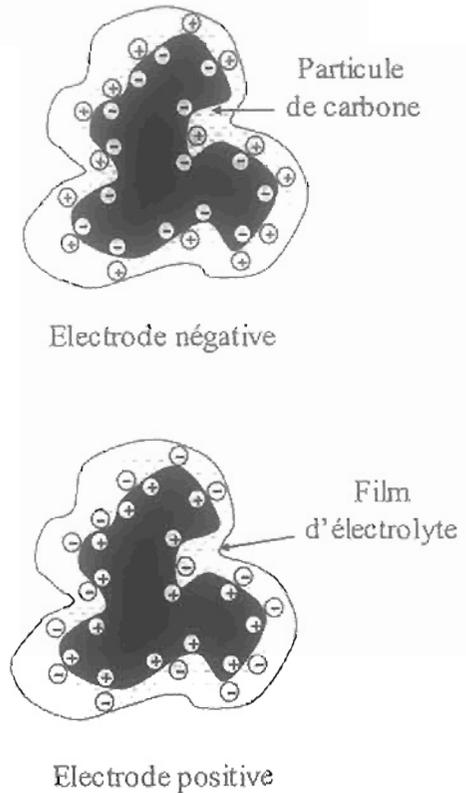


Figure 3.4 : formation de la double couche dans l'électrode poreuse

2.2.2 Les supercondensateurs aux électrodes à base d'oxydes métalliques

Les oxydes sont généralement des oxydes de ruthénium (RuO_2 par exemple) ou d'irridium [Andrieu]. Leur surface spécifique est moyenne ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) et leur capacité spécifique peut atteindre 600 F/g , associées à un électrolyte d'acide sulfurique. Le fonctionnement des

électrodes est alors majoritairement faradique (réaction redox de surface) et faiblement électrostatique (double couche). L'énergie est accumulée sous forme d'espèces réduites ou oxydées. Pour cette raison, ces systèmes de stockage sont parfois qualifiés de pseudosupercondensateurs ou d'ultracondensateurs. Les réactions peuvent être décrites pour l'oxyde de ruthénium par le processus suivant :



Ce type de supercondensateur constitue un dispositif intermédiaire entre une batterie et un supercondensateur pour ce qui est de l'énergie stockée. Evans, aux USA, produit un supercondensateur de 60 F / 16 Volts (stack de plusieurs éléments unitaires). La société Econd International travaille aussi sur des solutions similaires. Par rapport aux supercondensateurs à électrodes en charbon actif, cette technologie est complexe et coûteuse.

2.2.3 Les supercondensateurs utilisant des polymères conducteurs électroniques comme matériau d'électrodes

Les électrodes sont associées à des électrolytes organiques. Les polymères (polypyrrolle ou polyaniline) deviennent conducteurs quand ils sont dopés par des ions et présentent dans ces conditions un comportement de type pseudo-capacitif. Ce sont des produits ayant comme précurseurs des fibres polymères (type PolyAcryloNitrile) qui ont subi une calcination et une activation. Les surfaces spécifiques actives ont également des valeurs proches de 2000 m²/g. La possibilité de conserver la mise en forme des tissus, malgré leur relative fragilité, confère à ces produits des propriétés bien supérieures aux charbons actifs (meilleure conductivité électronique, moins d'impuretés, possibilité de faire du "sur-mesure" pour les surfaces actives, et pour la tenue mécanique). Leur prix est très supérieur également... de l'ordre de 60 €/m².

2.2.4 Comparaison entre les différents types de supercondensateurs

Les performances des supercondensateurs sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.1 : performances des différents condensateurs à double couche [Andrieu]

Technologie	Charbon actif Acide sulfurique	Charbon actif Electrolyte organique	Oxydes métalliques Acide sulfurique	Polymères conducteurs Electrolyte organique
Densité d'énergie	0.7 – 4 kJ/kg	2 – 20 kJ/kg → 40 kJ/kg	10 – 20 kJ/kg	10 kJ/kg → 40 kJ/kg
Densité de puissance	1 – 10 kW/kg	0.1 – 2 kW/kg	10 – 100 kW/kg	100 kW/kg
Tension	0.8 – 1.2 V	2.3 – 3 V	0.8 – 1.2 V	1.3 V – 2.5 V
Cyclabilité	>100000	>100000	>100000	10000 → 100000
Coût	relativement faible	relativement faible	élevé	?

Actuellement, la technologie la plus courante est celle basée sur des électrodes en charbons actifs et utilisant un électrolyte organique. Relativement, elle est moins onéreuse, offre des performances élevées et ses procédés de réalisation sont plus simples. Les performances à améliorer concernent essentiellement les densités de d'énergie et de puissance, la stabilité en cas d'emploi d'électrolytes ou de matériaux organiques.

2.3 Comparaison avec d'autres éléments de stockage

D'un point de vue performances, les supercondensateurs sont habituellement présentés comme des dispositifs de stockage d'énergie intermédiaires entre les accumulateurs électrochimiques et les condensateurs diélectriques. Pour le même volume, la capacité des supercondensateurs est environ 100 fois plus élevée que celle des condensateurs diélectriques traditionnels. Ils peuvent avoir une puissance spécifique instantanée 100 fois plus élevée que celle des batteries, mais leur densité d'énergie est en contrepartie environ 20 à 50 fois plus faible. En raison de leur fonctionnement, principalement de type électrostatique, leur durée de vie est bien supérieure à celle des générateurs électrochimiques et elle est comparable à celle des composants passifs. Comme les accumulateurs électrochimiques, les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes et d'un électrolyte, de type solide ou aqueux.

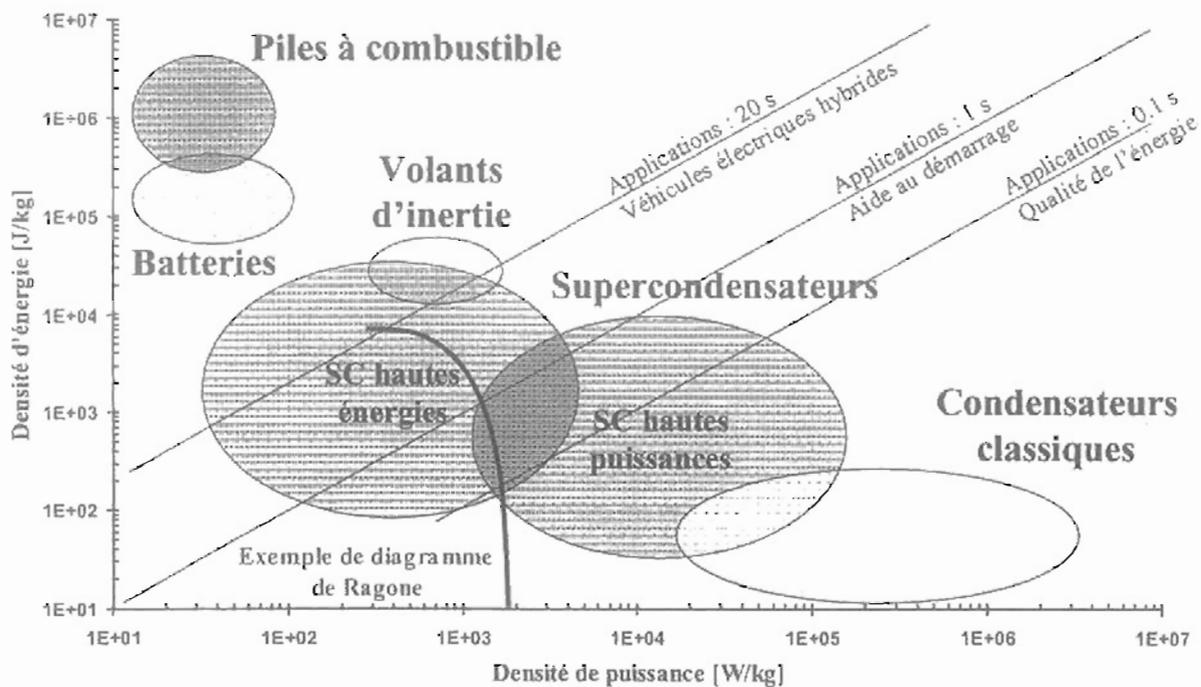


Figure 3.5 : Positionnement des éléments de stockage électrochimiques d'énergie, diagramme de Ragone

2.4 Applications des supercondensateurs

Les supercondensateurs ont longtemps eu une résistance interne élevée qui limitait leurs domaines d'applications. Mais désormais, cette résistance interne n'excède pas la dizaine de milliohm et de nombreux travaux visent à les utiliser au sein des véhicules électriques purs ou

hybrides sont menés. Pour que de telles applications soient techniquement et économiquement réalisables, les supercondensateurs doivent avoir une densité de puissance et une densité d'énergie minimales de 2 Wh/kg et 500 W/kg. Ils doivent aussi être en mesure d'assurer plus de 100-000 cycles charge/décharge. Dans un véhicule électrique à source hybride batterie / supercondensateurs, le condensateur à double couche permet essentiellement [DEA Candusso] :

- de faire fonctionner la batterie à un régime moyen, de moins la solliciter et donc d'augmenter sa durée de vie,
- d'offrir des performances indépendantes de l'état (de charge, de vieillissement) de la batterie,
- d'augmenter la puissance disponible,
- de récupérer efficacement l'énergie de freinage,
- d'augmenter l'autonomie du véhicule.

Il existe de multiples projets de véhicules dotés de supercondensateurs. Parmi eux, des automobiles, des bus [DEA Arnaud] et des tramways (concept du biberonnage) [Pereira]. On pense aussi aux supercondensateurs pour assurer le démarrage des véhicules thermiques (système 42 V).

Les supercondensateurs peuvent également trouver des applications dans le domaine des dispositifs de sécurité ; le remplacement total ou partiel de batteries d'accumulateurs, moins performants, moins faibles et plus volumineux, peut être envisagé. Des applications peuvent être trouvées dans le domaine de l'alimentation de l'électronique portable, ainsi que dans le domaine des réseaux (dispositifs FACTS et Dynamic Voltage Restorer) [ABB]. Ils peuvent fournir une puissance de soutien et de pic pour des applications industrielles diverses.

3 La modélisation des supercondensateurs

3.1 Les modèles de la double couche électrochimique

Plusieurs modèles décrivent la double couche [cf Annexe 3.1]. Le plus ancien, celui de Helmholtz, représente l'accumulation des charges à l'interface sous la forme d'un plan parallèle à celle-ci. Dans le modèle plus élaboré proposé par Gouy et Chapman, la double couche ne se limite pas au seul plan de Helmholtz : une couche diffuse de charges est prise en compte et la capacité de double couche varie alors avec la différence de potentiel appliquée. Le modèle de Stern combine les théories de Helmholtz et de Gouy-Chapman en introduisant les dimensions des ions solvatés. La propriété importante à retenir pour la modélisation des supercondensateurs est la variation de la capacité de stockage en fonction de la tension appliquée. Une conséquence de cette non-linéarité de la capacité est la variation plus que quadratique de l'énergie stockée avec la tension.

3.2 Impédance d'un supercondensateur

De manière analogue à ce qui a été fait pour la modélisation de l'impédance d'une pile à combustible, on peut d'abord chercher à établir l'impédance complexe d'une électrode de supercondensateur. On en déduit ensuite l'impédance totale d'un supercondensateur. La forme de l'impédance complexe d'une électrode de supercondensateur correspond en fait à celle de l'impédance de diffusion restreinte [Diard], que l'on note Z_M .

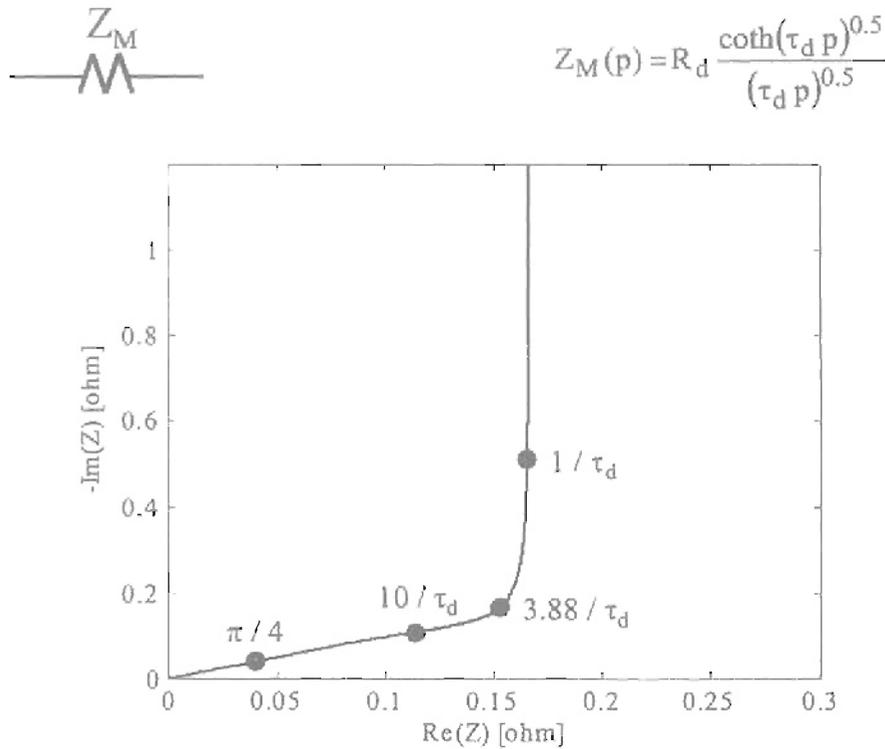


Figure 3.6 : circuit équivalent et expression de l'impédance de diffusion linéaire restreinte, graphe de l'impédance de diffusion linéaire restreinte [Diard p 248], graphe réalisé avec $R_d = 0.5$ et $\tau_d = 100$

Le comportement de cette impédance est capacitif aux basses fréquences et équivalent à une impédance de Warburg aux hautes fréquences.

L'impédance totale d'un supercondensateur peut être modélisée par l'association d'une impédance de diffusion linéaire restreinte et d'une résistance correspondant à l'électrolyte et aux connexions.

Des modèles d'électrode poreuse conduisent à des formulations d'impédance de supercondensateur analogues à celle présentée ci-dessus. Ainsi, le Paul Scherrer Institut (PSI) et ABB, dans une publication [Kötz], ont-ils repris le modèle proposé par De Levie [De Levie]. Dans le modèle à pores présenté, la surface active volumique de l'électrode est décrite comme un faisceau de pores parallèles entre eux, représentés par des cylindres de rayon r (1.5 nm) et de hauteur L (25 μm , 50 μm ou 100 μm). Ce type de modèle à pores a également été exploité par Luc Gerbaux dans sa thèse pour décrire la surface active d'une électrode à pile à combustible. Un circuit électrique équivalent composé de cellules RC modélise, pour un pore, la répartition des charges à l'interface électrode – électrolyte ainsi que la résistance de l'électrolyte. Les valeurs des capacités sont censées évoluer en fonction du potentiel d'électrode, conformément au modèle de la double couche pensé par Gouy et Chapman. En théorie, l'électrode du supercondensateur, prise dans sa totalité, devrait être modélisée dans l'espace par un réseau complexe fait de tels circuits équivalents. Pour simplifier, on ramène la description de l'ensemble de l'électrode, et même des deux électrodes, à celle effectuée pour un pore unique.

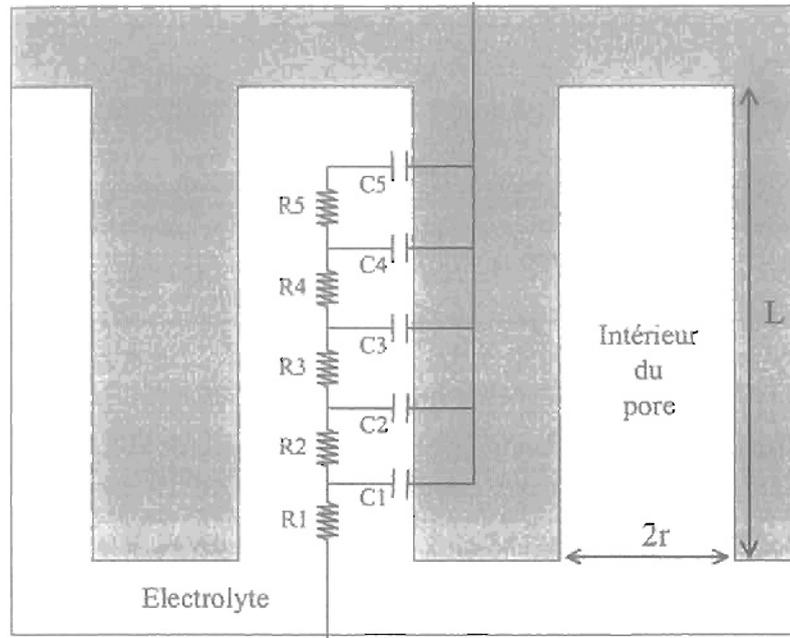


Figure 3.7 : Circuit équivalent permettant une description de l'électrode poreuse (vue en coupe)

Dans le modèle proposé, la résistance du matériau carboné est négligée devant celle de l'électrolyte. Aux hautes fréquences, les capacités se comportent comme des éléments de faible impédance ($Z = 1/jC\omega$) et les courants passent principalement de l'électrolyte vers le matériau carboné via la résistance R1 et la capacité C1. Le reste du courant passe par les autres étages RC ; seule une très faible partie du courant passe par le fond du pore (résistance R5, capacité C5). Par conséquent, la résistance et la capacité de la double couche se trouvent réduites aux hautes fréquences.

L'impédance de l'électrode poreuse peut être calculée par la relation :

$$Z_{\text{poreux}}(\omega) = \sqrt{\frac{R_w}{j\omega C}} \coth \sqrt{j\omega R_w C} \quad (3.2)$$

avec :

- C capacité basses fréquences de la double couche ($10 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \times$ surface de l'électrode)
- R_w résistance à basses fréquences caractéristique de l'impédance de Warburg

Aux basses fréquences : $Z_{\text{poreux}}(\omega \rightarrow 0) \approx \frac{1}{j\omega C} \quad (3.3)$

Aux hautes fréquences : $Z_{\text{poreux}}(\omega \rightarrow +\infty) \approx \sqrt{\frac{R_w}{j\omega C}} \quad (3.4)$

La firme Alcatel Saft [Andrieu] donne un schéma électrique équivalent d'un supercondensateur utilisant des charbons actifs comme matériau d'électrode. On reconnaît

une disposition des cellules RC similaire à celle présentée précédemment. Par rapport à la structure précédente, on a en plus les éléments Cd, Rs et Rt.

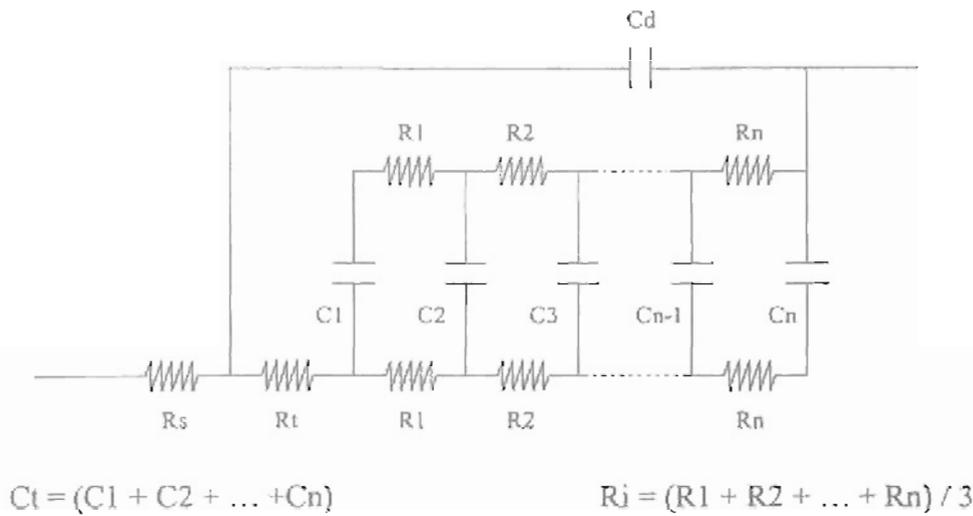


Figure 3.8 : Schéma électrique équivalent d'un supercondensateur, proposé par Saft

- Rs représente la résistance due à la conductivité ionique entre les deux électrodes, la conductivité électronique des électrodes et des collecteurs de courant.
- Cd est la capacité de double couche liée à la macroporosité des électrodes.
- Rt modélise la conductivité ionique entre les particules et les contacts électriques intergranulaires.
- Ri correspond principalement à la conductivité ionique dans la microporosité du matériau d'électrode.
- Ct est la capacité totale de double couche.

L'allure du diagramme d'impédance du circuit équivalent est alors la suivante :

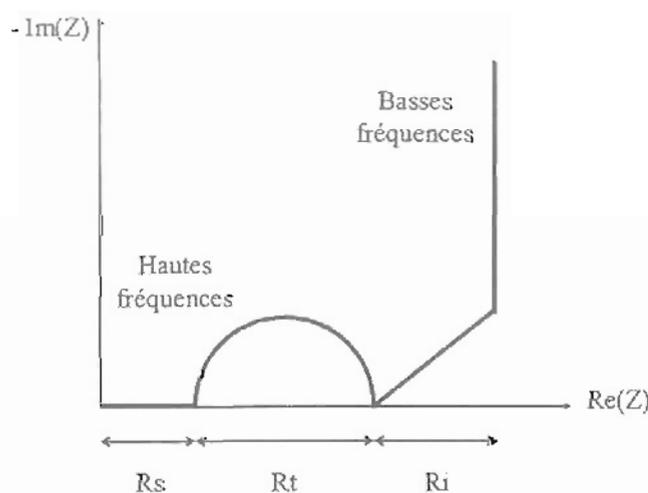


Figure 3.9 : Spectre d'impédance du supercondensateur [Saft]

Ce spectre correspond à celui d'une résistance Rs mise en série avec un circuit de Randles à impédance de diffusion linéaire restreinte [Diard p 254]. C'est vraisemblablement la faible valeur choisie pour la capacité Cd qui laisse apparaître un arc de cercle aux fréquences élevées. Cet arc de cercle n'est pas toujours visible sur les diagrammes d'impédance de supercondensateur [Buller]. On retrouve le segment à 45°, typique de l'impédance de

Warburg, qui témoigne du caractère poreux des électrodes. Aux basses fréquences, le supercondensateur se comporte comme un condensateur idéal (segment vertical).

En fait, il existe de nombreux schémas électriques équivalents, plus ou moins similaires. En général, chaque constructeur de supercondensateur propose le sien [Créquier][DEA Arnaud]. Tous ces modèles intègrent des éléments RC dont la disposition est semblable à celle que l'on a dans les modèles de ligne de transmission [Belhachemi IAS2000]. Le comportement électrique de l'électrode poreuse est analogue à celui d'une ligne de transmission de longueur e , caractérisée par une résistance linéique constante r et une capacité linéique constante c .

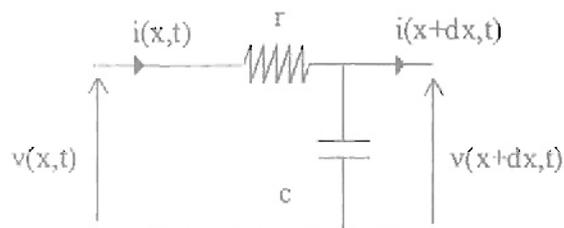


Figure 3.10 : modèle de la ligne de transmission représentée sous la forme d'un quadripôle

La formulation mathématique de la propagation est la suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} = r c \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} \\ \frac{\partial^2 i(x,t)}{\partial x^2} = r c \frac{\partial i(x,t)}{\partial t} \end{cases} \quad (3.5)$$

En faisant l'hypothèse d'un profil de tension initial uniforme le long de la ligne, on peut écrire ces deux relations dans le domaine de Laplace sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} v(0,p) \\ i(0,p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{ch}(me) & \frac{r}{m} \text{sh}(me) \\ \frac{m}{r} \text{sh}(me) & \text{ch}(me) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v(e,p) \\ i(e,p) \end{bmatrix} \quad \text{avec : } m^2 = r c p \quad (3.6)$$

La condition limite en $x = e$ est : $i(e,p) = 0$ (3.7)

On peut donc écrire : $Z(p) = \frac{v(0,p)}{i(0,p)} = \frac{r}{m} \text{coth}(me)$ (3.8)

Pour une longueur e unitaire, on retrouve l'expression de l'impédance de l'électrode poreuse.

4 Méthodes de caractérisation des supercondensateurs

Pour caractériser un supercondensateur, il faut d'abord veiller à bien tenir compte du phénomène de rééquilibrages internes des charges [cf Annexe 3.2] : pour partir d'un état de charge initial parfaitement connu, on pourra fixer la tension aux bornes du supercondensateur pendant une durée plus ou moins longue. Plusieurs méthodes de caractérisation sont envisageables :

- la voltampérométrie à balayage linéaire en tension
- le cyclage charge / décharge des supercondensateurs
- l'impédancemétrie.

Ces méthodes sont souvent complémentaires les unes des autres.

L'impédancemétrie une méthode classique et puissante employée pour caractériser les dispositifs de stockage électrochimique. Elle est applicable à la technologie des supercondensateurs [PSI][Buller]. Pour caractériser complètement un supercondensateur, le balayage en fréquence doit être effectué pour différents niveaux de tension, voire aussi pour différentes températures de fonctionnement.

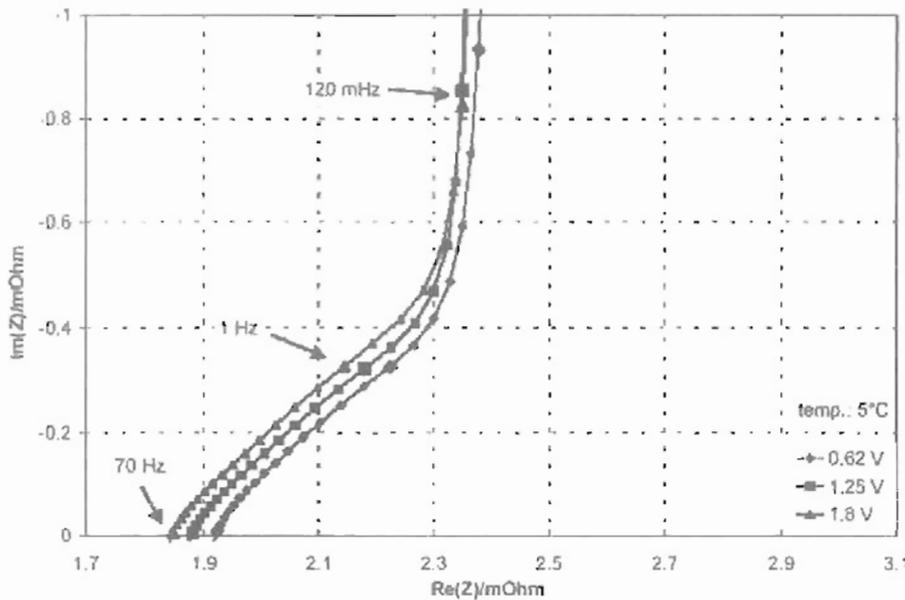


Figure 3.11 : exemple de diagrammes d'impédance expérimentaux du supercondensateur Montena 2.5 V / 1400 F [Buller EVS18]

La réponse fréquentielle doit ensuite être traduite dans le domaine temporel pour pouvoir être exploitable dans des logiciels de simulation notamment. Ainsi, l'impédance complexe de l'électrode poreuse peut-elle être réécrite dans le domaine temporel au moyen de la transformée inverse de Laplace [Buller IAS2001].

$$Z_{\text{poreux}}(p) = \sqrt{\frac{R_w}{pC}} \coth \sqrt{p R_w C} \xrightarrow{L^{-1}} Z_{\text{poreux}}(t) = \frac{1}{C} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2 t}{R_w C}} \right) \quad (3.9)$$

Comme l'impédance d'un seul circuit $R_n C_n$ parallèle s'exprime dans le plan complexe et dans le domaine temporel de la façon suivante :

$$Z_{R_n C_n \text{ parallèle}}(p) = \frac{r}{1 + p R_n C_n} \xrightarrow{L^{-1}} Z_{R_n C_n \text{ parallèle}}(t) = \frac{1}{C_n} e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \quad (3.10)$$

l'impédance de l'électrode poreuse peut être traduite sous la forme du circuit électrique équivalent suivant :

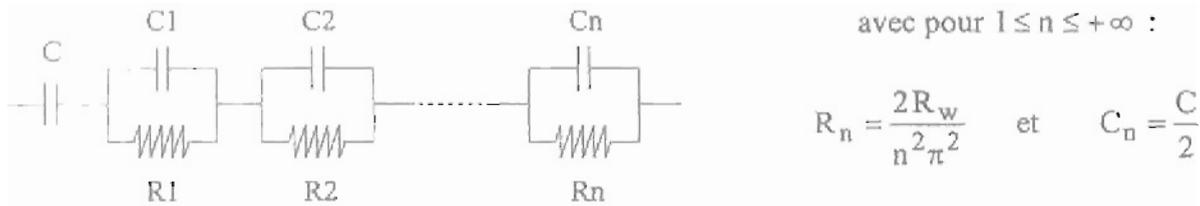


Figure 12 : approximation de l'impédance de l'électrode poreuse à l'aide d'un schéma équivalent (le nombre de paramètres est réduit à deux : R_w et C).

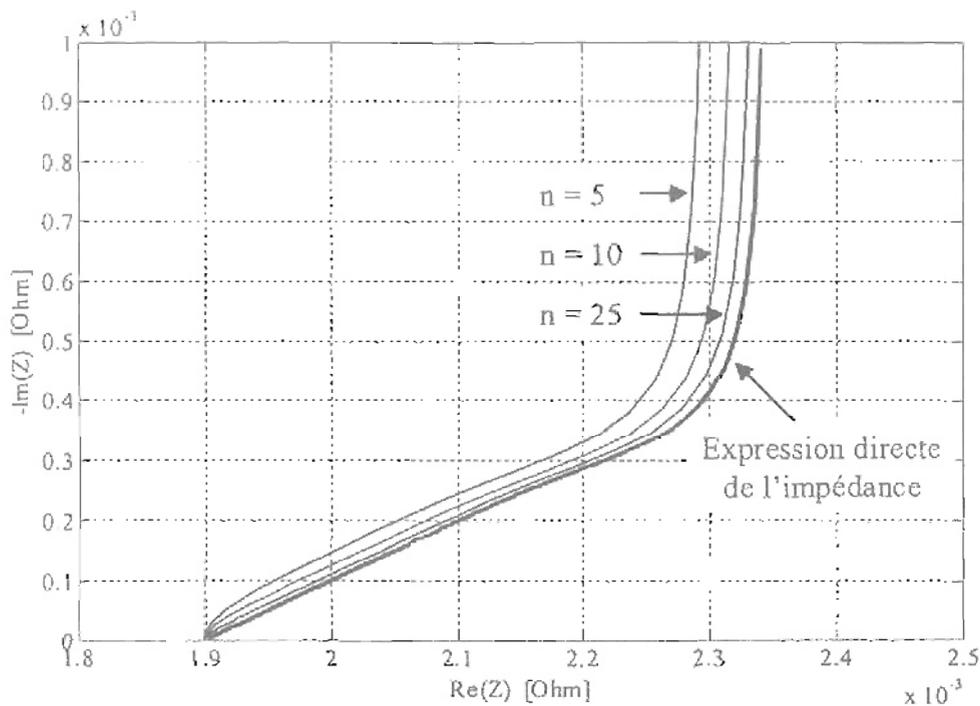


Figure 3.13 : diagrammes d'impédance de l'électrode poreuse
 - établi directement à partir de l'expression de l'impédance dans Laplace
 - établis à partir de circuits électriques équivalents pour différentes valeurs de n

La figure précédente est obtenue grâce à des simulations réalisées sous Matlab – Simulink en utilisant la librairie spécialisée System Power Blockset.

Bien sûr, plus le nombre n de circuit $R_n C_n$ utilisé est élevé, mieux on rend compte de l'impédance de l'électrode poreuse. Comme le montre la figure, avec $n \approx 25$, de bons résultats sont déjà obtenus. La valeur de la capacité C peut en outre être indexée sur la tension.

5 Choix d'un modèle

L. Zubieta propose une démarche intéressante permettant d'identifier les paramètres des circuits équivalents à plusieurs étages RC [Zubieta IAS 97].

Le circuit équivalent de son modèle de supercondensateur est constitué de plusieurs étages RC. Chacun de ces étages possède une constante de temps propre (par exemple : une constante de temps de l'ordre de quelques secondes pour le premier étage, de quelques dizaines de secondes pour le deuxième étage, de quelques centaines de secondes pour le troisième étage). Les valeurs des paramètres RC d'un étage sont identifiés après une phase de redistribution des charges d'une durée égale à la constante de temps de l'étage considéré. Dans son modèle, seule la valeur de la capacité de la branche possédant la plus faible constante de temps est indexée sur la tension aux bornes du condensateur. Mais on pourrait choisir d'indexer également les valeurs des capacités des autres étages sur la tension.

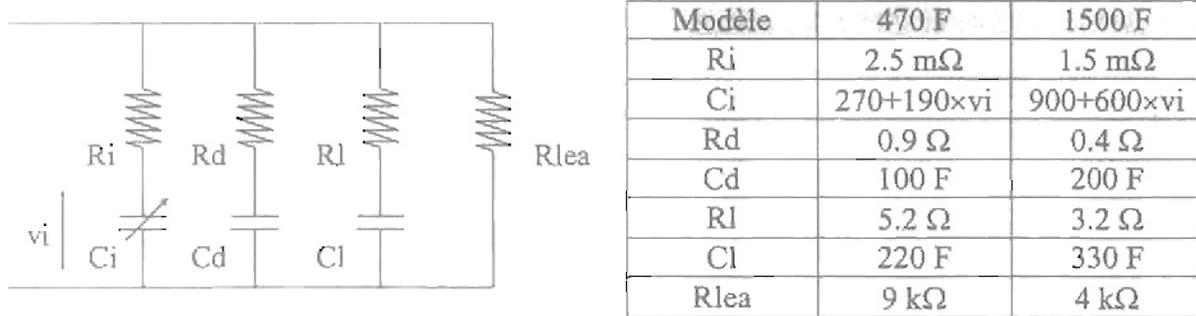


Figure 3.14 : modèle de supercondensateur à capacité variable

Pour mesurer la dépendance en tension de la capacité de l'étage RC étudié, un supercondensateur est chargé à courant constant pendant une durée donnée. Cette durée correspond en fait à la constante de temps de l'étage étudié. L'amplitude du créneau de courant doit être choisi de manière à ce que la variation de tension ne soit pas trop importante (de l'ordre de 0.3 V pour un supercondensateur ayant une tension maximale de 2.3 V). La réponse en tension du supercondensateur est observée. La pente du signal de tension nous permet de déterminer la valeur de la capacité. Cette opération est effectuée pour différents niveaux de tension initiale. Un graphe liant la capacité de l'étage à la tension du supercondensateur peut finalement être tracé.

Cette démarche a été reprise par F. Belhachemi pour identifier les paramètres de la ligne de transmission servant de base à son modèle de supercondensateur Maxwell 2700 F [Belhachemi EPF2000]. La réponse en tension d'un supercondensateur à un créneau de courant de 100 A d'une durée de 5 s a été étudiée. La résistance de la ligne de transmission a été évaluée à 1.1 mΩ et la résistance série du supercondensateur à 0.8 mΩ. L'évolution de la capacité de la ligne de transmission suivant la tension est la suivante :

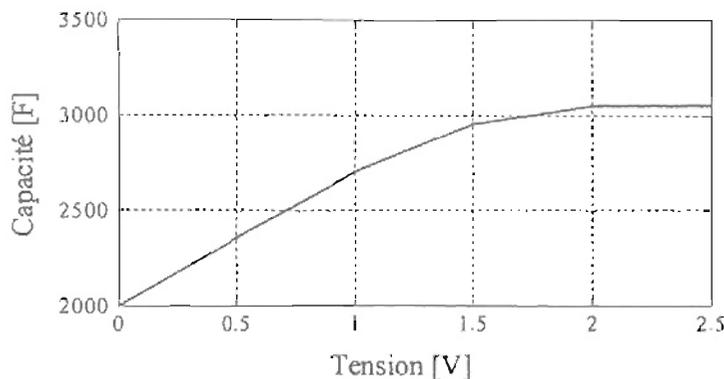


Figure 3.15 : capacité C_{l1} de la ligne de transmission en fonction de la tension appliquée (graphe établi par F. Belhachemi pour un supercondensateur Maxwell 2700 F)

Nous reprenons ces valeurs et choisissons d'adopter la formulation de l'impédance de l'électrode poreuse proposée par S. Buller avec,

$$\text{pour } n = 1 \text{ à } 25 : \quad R_n = \frac{2 \times 1.1 \cdot 10^{-3}}{n^2 \pi^2} \quad \text{et} \quad C_n = \frac{C_{lt}}{2} \quad (3.11)$$

Le modèle que nous choisissons est le suivant :

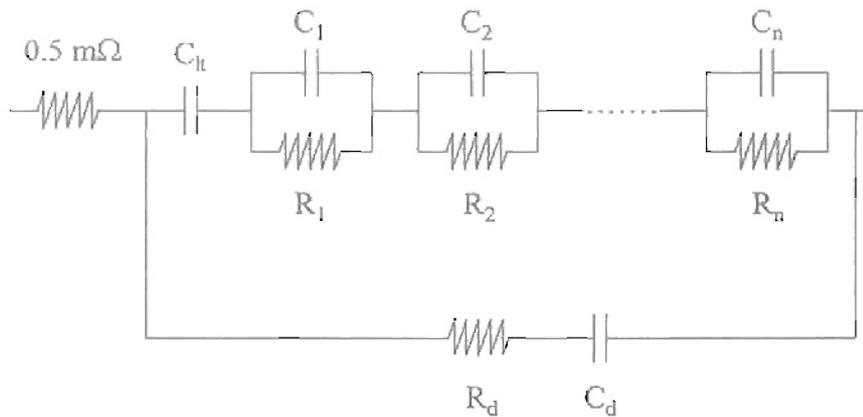


Figure 3.16 : modèle du supercondensateur

La ligne de transmission permet une description fine du comportement électrique sur des durées de l'ordre de 5 s. La branche composée de $R_d = 1 \Omega$ et $C_d = 150 \text{ F}$ rend compte des phénomènes électriques plus lents.

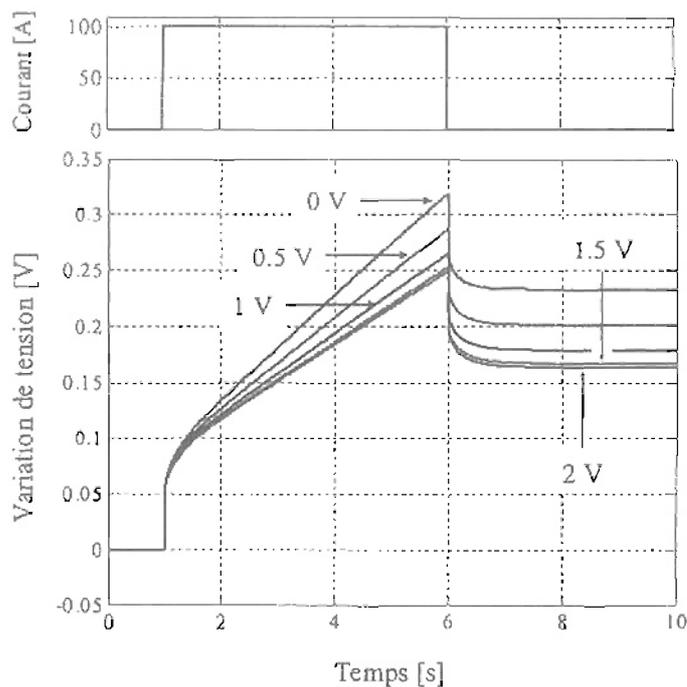


Figure 3.17 : réponse en tension d'un supercondensateur à un créneau de courant d'amplitude 100 A et d'une durée de 5 s, pour plusieurs niveaux de tension initiale (simulation réalisée sous Matlab-Simulink)

Nous retrouvons bien les relevés expérimentaux de F. Belhachemi et les différentes pentes de la variation de tension.

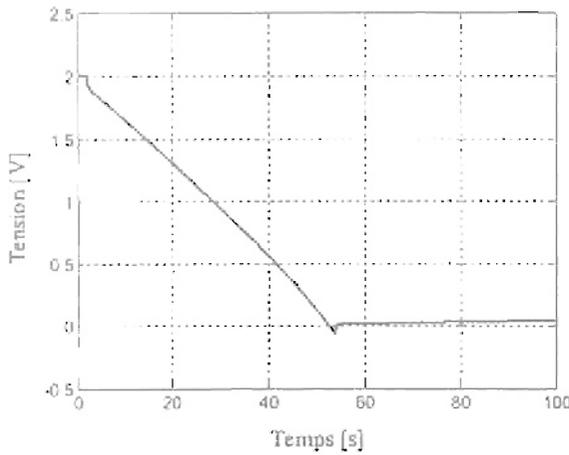


Figure 3.18 : décharge à courant constant de 100 A

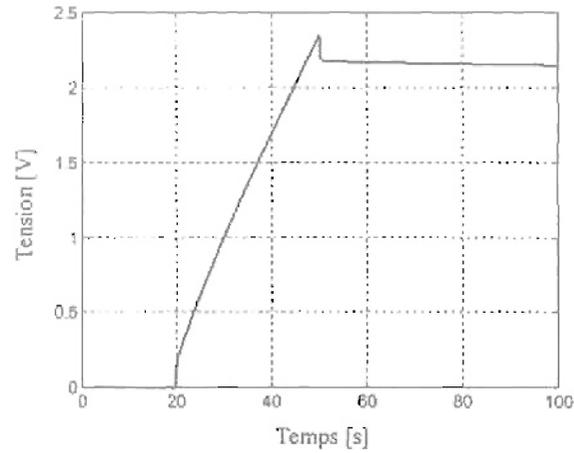


Figure 3.19 : charge à courant constant de 200 A

Pour compléter le modèle, il serait possible d'indexer les valeurs de ses paramètres sur la température. L'équipe du L2ES-IGE-CREEBEL a ainsi adopté le modèle de L. Zubieta pour développer un modèle thermique de supercondensateur [Meng EPE2001].

La précision du modèle obtenu dépend du nombre d'étages RC adopté, de la prise en compte ou non de la dépendance en tension des capacités des différents étages. Il ne faut pas non plus perdre de vue que, pour une même série, les performances ne sont pas complètement identiques d'un supercondensateur à l'autre. Les constructeurs indiquent d'ailleurs une tolérance sur la capacité.

Dans les simulations du type contrôle-commande, un simple modèle RC est suffisant. Dans les simulations "énergétiques" de chaînes de traction de véhicule électrique, effectuées sur des durées correspondant à plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de secondes, le modèle est choisi en faisant un compromis entre le degré de précision souhaité dans la restitution des phénomènes expérimentaux observés et une complexité qui doit être non pénalisante en terme de temps de calcul. Il nous semble raisonnable d'adopter un modèle à deux ou trois étages avec une capacité dans la première branche présentant une évolution, fonction de la tension, similaire à celle décrite par le graphe de F. Belhachemi.

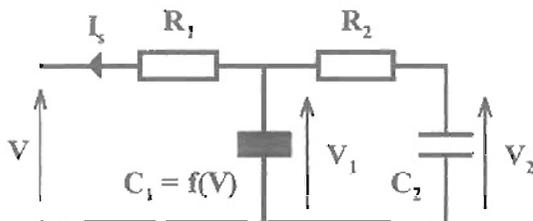


Figure 3.20 : modèle à deux étages RC ($R_1 = 0.8 \text{ m}\Omega$; $R_2 = 1 \Omega$; $C_2 = 150 \text{ F}$)

C'est surtout de l'identification correcte de la capacité non linéaire dont dépend la reproduction fidèle des variations de tension, comme le montre la figure suivante.

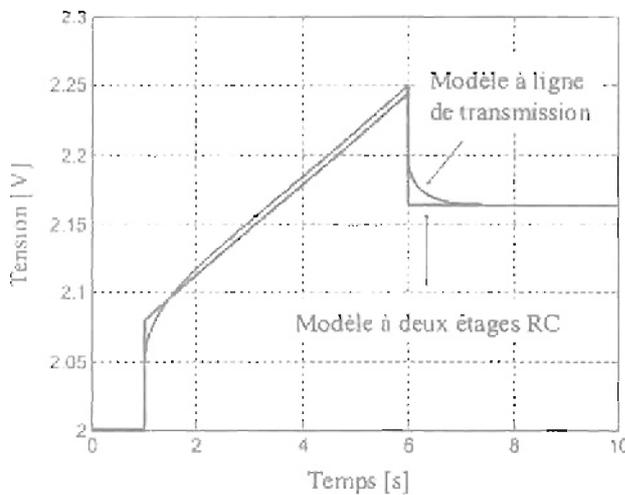


Figure 3.21 : comparaison entre le modèle à deux étages RC et le modèle à ligne de transmission (application d'un créneau de courant de 100 A et d'une durée de 5 s)

Un supercondensateur à deux étages RC peut aisément être modélisé grâce à une représentation sous forme d'équations d'état.

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = Ax + Bu \\ y = Cx + Du \end{cases} \quad \text{avec :} \quad x = \begin{bmatrix} v_2 \\ v_1 \end{bmatrix} \quad u = I_s \quad y = v$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{-1}{R_2 C_2} & \frac{1}{R_2 C_2} \\ \frac{1}{R_2 C_1} & \frac{-1}{R_2 C_1} \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 0 \\ -1/C_1 \end{bmatrix} \quad C = [0 \quad 1] \quad D = -R_1 \quad (3.12)$$

Remarque : sous Matlab-Simulink, l'écriture d'une *S-function* est nécessaire si l'on veut prendre en compte la non linéarité de la capacité. Celle-ci ne pouvant se faire à l'aide d'un bloc de type *State-Space*.

6 Mise en œuvre des supercondensateurs

6.1 Dispositif d'équilibrage des tensions

La mise en série de supercondensateurs nécessite l'emploi d'un dispositif d'équilibrage des tensions. Le module 100 F – 56 V de Maxwell dispose d'un circuit électronique (Individual Cell Equalizer développé par la société Ericsson) destiné à l'équilibrage des tensions entre les différents éléments du module. Il permet d'éviter toute surtension aux bornes d'un élément et de ne pas décharger celui-ci en dessous de la moitié de sa tension nominale. 75% de l'énergie totale contenue dans un élément peut ainsi être récupérée. Ce type de circuit est également appelé by-pass [Saft – Belfort].

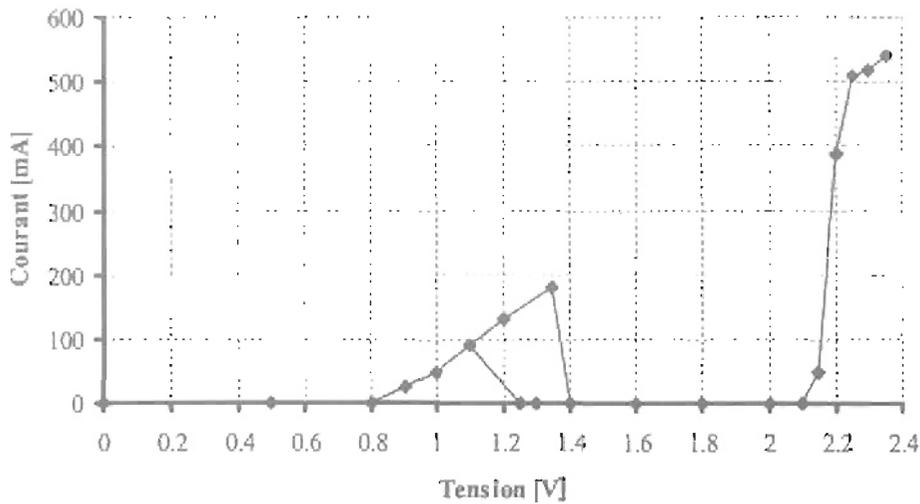


Figure 3.22 : Caractéristique du circuit destiné à l'équilibrage des tensions

Un circuit d'équilibrage est associé à chacun des supercondensateurs.

Le circuit d'équilibrage prend en charge le courant à partir de 2.1 V, de façon à ce que la tension aux bornes du supercondensateur n'augmente pas davantage.

Quand la tension aux bornes du supercondensateur croît, le circuit d'équilibrage prend en charge une partie du courant jusqu'à environ 1.2 V.

Quand la tension aux bornes du supercondensateur décroît, le circuit d'équilibrage prend en charge une partie du courant jusqu'à 1.4 V.

6.2 Choix du convertisseur servant d'interface avec le bus continu

6.2.1 Les différentes solutions

Pour connecter un banc de supercondensateurs à un bus continu, il est nécessaire d'insérer entre les deux organes un convertisseur de type continu-continu (DC-DC). Celui-ci a plusieurs fonctions :

- il permet d'élever la tension du banc de supercondensateurs au niveau de celle du bus continu. La tension du bus est en effet généralement fixée à une valeur assez élevée de façon à réduire les pertes ohmiques dans les différents moteurs, convertisseurs connectés (hacheurs, onduleurs) et également pour des raisons liées à la commande de ces convertisseurs (poursuite correcte des courants de référence dans un onduleur notamment) [Candusso IECON02].
- Il permet un asservissement du rapport d'élévation de tension, du fait que la tension aux bornes d'un banc de supercondensateur, lors des charges et décharges, peut généralement varier du simple au double.
- Il assure une réversibilité en courant car les supercondensateurs peuvent délivrer un courant positif (lors des décharges) ou négatif (lors des charges).
- Il permet de répondre à un ordre de commande indiquant la livraison ou l'absorption de puissance et rend ainsi envisageable l'implantation d'une stratégie de gestion de l'énergie.

Différentes topologies de convertisseurs susceptibles de répondre à ce cahier des charges sont envisageables :

- le hacheur deux quadrants réversible en courant (structure non isolée),

- une alimentation à découpage isolée : l'utilisation d'un transformateur permet d'élever la tension tout en gardant un bon rendement. Plus la différence entre les niveaux de tension du banc de supercondensateurs et du bus continu est importante, plus le recours à un transformateur devient intéressant. Le transformateur permet également de disposer d'une isolation galvanique.
- des convertisseurs multiniveaux [Ayad] : ce type de convertisseur permet une réduction des contraintes sur les interrupteurs ainsi qu'une amélioration de la qualité de l'énergie convertie (moins d'harmoniques). Il permet également d'avoir une approche modulaire en rendant possible l'adoption d'ensembles constitués d'un banc de supercondensateurs et de son conditionneur d'énergie.
- des convertisseurs à résonance [Rufer]. Ils permettent de réduire les pertes en commutation dans les interrupteurs et d'accéder ainsi à des rendements de conversion plus élevés.

Nous choisissons de nous intéresser à la première structure, qui est la plus simple à mettre en œuvre dans un véhicule. Dans une automobile, les contraintes de poids et de volume sont souvent drastiques. Aussi l'utilisation d'un transformateur, souvent assez lourd et volumineux même pour un fonctionnement hautes fréquences, ne semble pas a priori la mieux adaptée pour notre application.

6.2.2 Le hacheur deux quadrants réversible en courant (ou hacheur survolteur/dévolteur)

Sa structure est donnée par la figure ci-dessous :

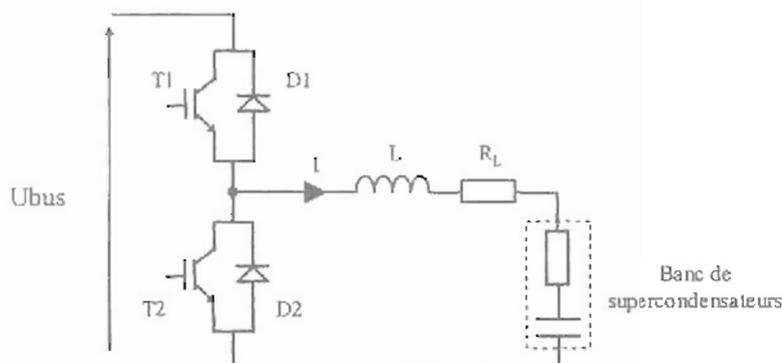


Figure 3.23: structure du hacheur élévateur en tension, réversible en courant

Les intervalles de conduction des interrupteurs sont les suivants.

- Charge des supercondensateurs (cas $I > 0$) :
 - La diode $D2$ est passante pendant l'intervalle $[0, \alpha T]$.
 - Le transistor $T1$ est passant pendant l'intervalle $[\alpha, \alpha T]$.
- Décharge des supercondensateurs (cas $I < 0$) :
 - Le transistor $T2$ est passant pendant l'intervalle $[0, \alpha T]$.
 - La diode $D1$ est passante pendant l'intervalle $[\alpha, \alpha T]$.

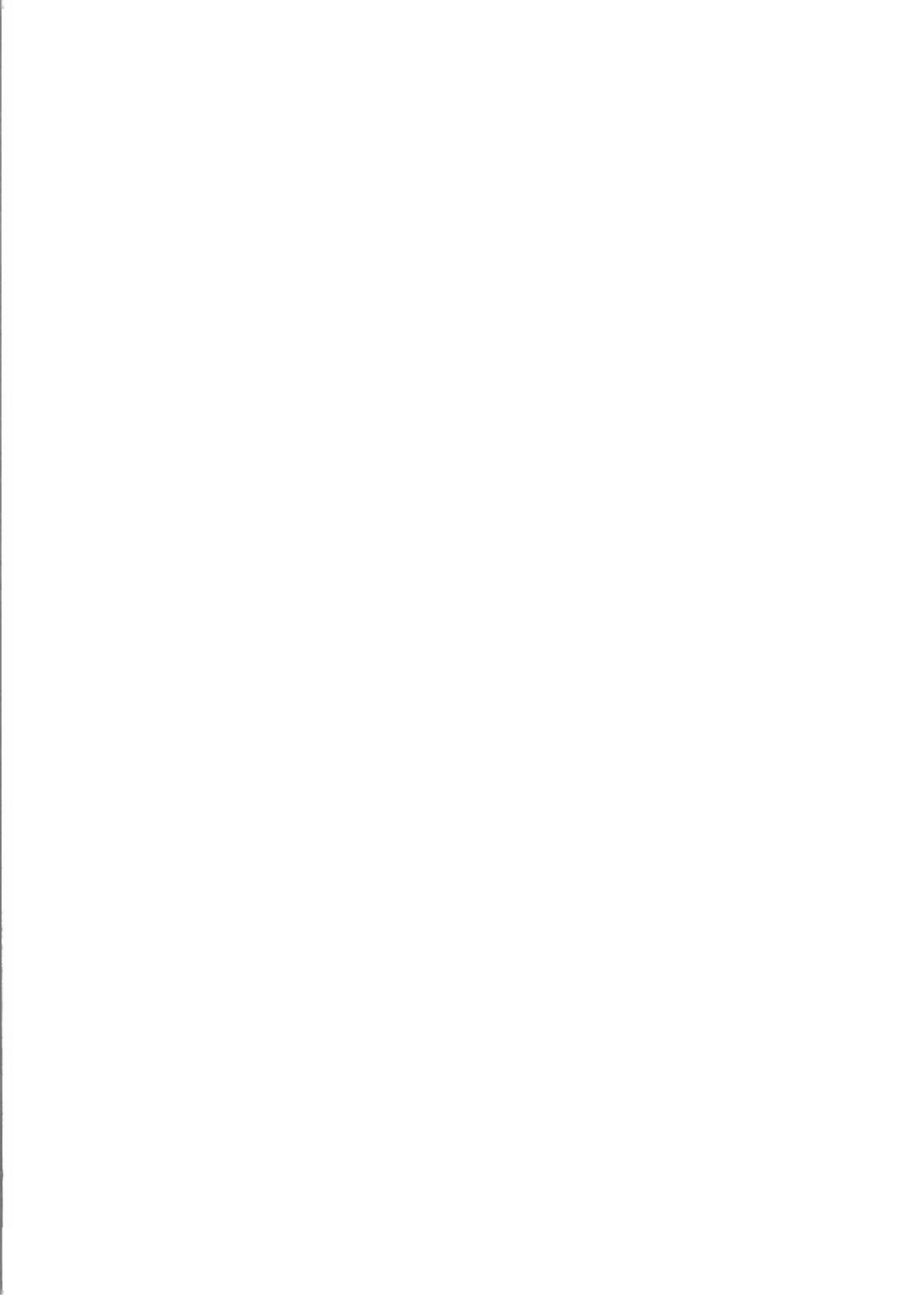
Un modèle énergétique du convertisseur a été développé de manière à pouvoir estimer son rendement et évaluer les températures de fonctionnement des interrupteurs [cf Annexe 3.3]. Ce modèle sera implanté dans un modèle global de chaîne de traction (chapitre 4).

7 Conclusion

La technologie des supercondensateurs offre des performances séduisantes en terme de puissance spécifique, d'efficacité et de cyclabilité. De plus, les supercondensateurs les plus répandus (électrodes en charbon actif et électrolyte organique) ne posent pas de problèmes de sécurité liés au matériaux utilisés, contrairement à certains types d'accumulateurs. Par contre, leur prix demeure encore élevé. Des recherches sur les matériaux (sel d'électrolyte par exemple) sont menées pour faire baisser les coûts, mais le prix important vient également du fait qu'ils ne sont pas encore produits en grandes quantités. Cependant, avec le temps, les utilisateurs potentiels devraient se manifester...

Les nombreux travaux de caractérisation, de modélisation et de mise en œuvre des supercondensateurs effectués par les chimistes, les électriciens ces dernières années ont porté leurs fruits et le supercondensateur est désormais un dispositif de stockage relativement bien connu.

Les supercondensateurs doivent leur apparition aux recherches menées sur les matériaux à grande surface active destinées aux électrodes de pile à combustible ; nous allons voir dans le chapitre suivant comment ils pourraient, grâce à l'hybridation, en quelque sorte rendre ce dû aux piles à combustibles.



Chapitre 4

L'hybridation et la gestion de l'énergie

La gestion d'énergie constitue le cœur de la commande centralisée des véhicules électriques hybrides. Elle a en effet pour rôle de déterminer les consignes de fonctionnement à donner aux différents organes de la chaîne de traction [Beguery]. Grâce à l'architecture hybride, le développeur de logiciel embarqué dispose d'un ou plusieurs degrés de liberté pour satisfaire la demande exprimée par le conducteur : il peut par exemple jouer sur le démarrage et l'arrêt du groupe électrogène (moteur thermique, turbine, GE à PAC), sur les points de fonctionnement des organes, sur les alternances charge - décharge du ou des éléments de stockage temporaire de l'énergie (batteries, volant d'inertie, supercondensateurs). La définition et l'optimisation des lois de gestion de l'énergie se fait tout d'abord au moyen de logiciels adaptés permettant la modélisation et la simulation de chaînes de traction.

Nous allons montrer dans ce chapitre qu'il peut être avantageux d'hybrider un GE à PAC par des éléments de stockage temporaire de l'énergie tels que les supercondensateurs.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à une telle association en étudiant le cas d'un petit véhicule, destiné à une utilisation urbaine et dont la masse est comprise entre 250 kg et 300 kg. Nous simulons sa chaîne de traction grâce au logiciel Advisor. L'utilisation de modèles simplifiés pour les différents organes de la source hybride permet d'obtenir des simulations dont les durées restent courtes. Deux stratégies de gestion de l'énergie ont été mises en œuvre. La première est basée sur une approche heuristique du problème qui permet une synthèse de lois simples, dont les paramètres peuvent être optimisés hors-ligne sur des cycles de roulage connus. La seconde est basée sur l'optimisation d'un critère : la minimisation de la consommation.

Dans un second temps, nous présentons un modèle dynamique original de chaîne de traction à source hybride GE à PAC – supercondensateurs. Nous ne nous contentons plus d'utiliser des modèles simplifiés pour la source hybride : le logiciel développé intègre un modèle plus élaboré de supercondensateur ainsi qu'un modèle dynamique de GE à PAC, développé par le CEA. Ce modèle prend en compte à la fois des processus électrique, thermique, hydraulique et chimique. La première stratégie de gestion de l'énergie a été adaptée et mise en œuvre dans le nouvel outil.

1 Simulations avec modèles quasi-statiques pour la source d'énergie

1.1 Principe de l'hybridation

La figure suivante illustre le principe de fonctionnement d'une source hybride composée d'un GE à PAC et d'un banc de supercondensateurs.

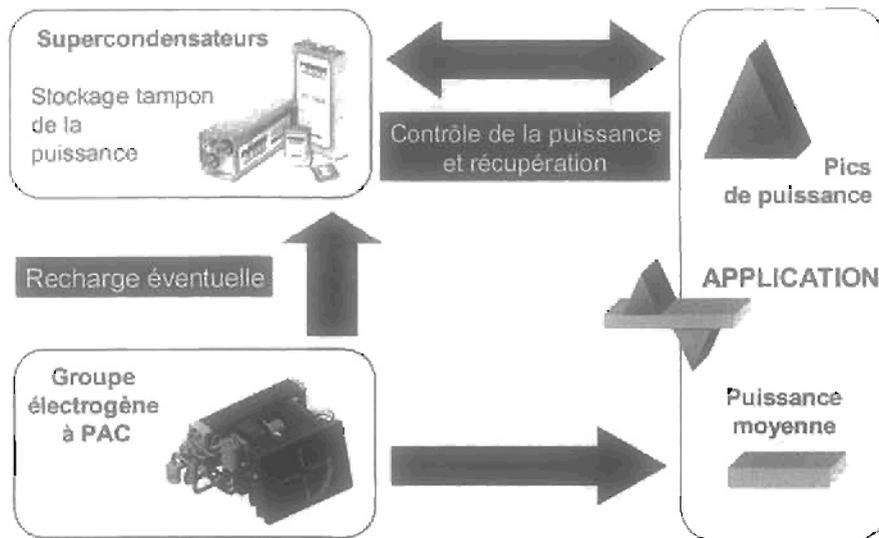


Figure 4.1 : échanges de puissance dans un véhicule à GE à PAC hybridé par des supercondensateurs

Nous étudions le cas d'un petit véhicule doté d'une telle source hybride.

1.2 Description du véhicule

Notre véhicule se compose principalement d'un châssis, d'un groupe motopropulseur (moteurs et onduleurs) et d'une source d'énergie hybride (GE à PAC et supercondensateurs). Le véhicule délivre des puissances moyenne et maximale d'environ 2 et 10 kW respectivement. Il est mû par deux moteurs à courant continu sans balais (DC brushless). Sa masse totale est comprise entre 250 et 300kg. Le véhicule est destiné à une utilisation urbaine, caractérisée par le cycle de roulage suivant.

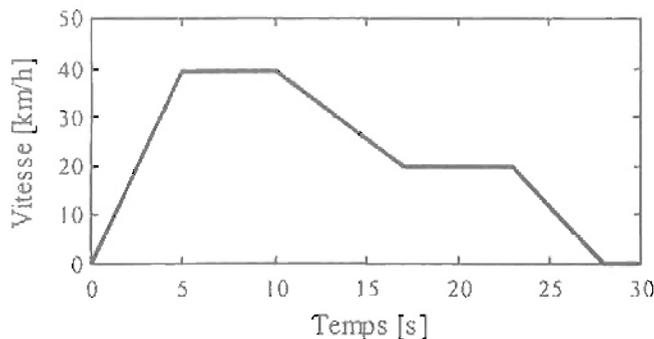


Figure 4.2 : profil de mission correspondant à un cycle urbain (cycle 1)

Un véhicule dont la source d'énergie se compose d'un GE à PAC et de dispositifs intermédiaires de stockage de la puissance (supercondensateurs, batteries au plomb...) est un véhicule de type hybride série. Essentiellement deux configurations de la chaîne de traction sont envisageables. Elles diffèrent suivant que la tension aux bornes de l'onduleur du moteur est imposée directement par la pile ou par le dispositif intermédiaire de stockage. L'élément dont la variation de tension à ses bornes sera la plus faible sera placé directement aux bornes de l'onduleur. De cette façon, la limite en courant du moteur et de l'onduleur sera moins souvent atteinte lors des pics de puissance. Dans le cas où des supercondensateurs sont utilisés, on préférera placer le GE à PAC directement aux bornes de l'onduleur.

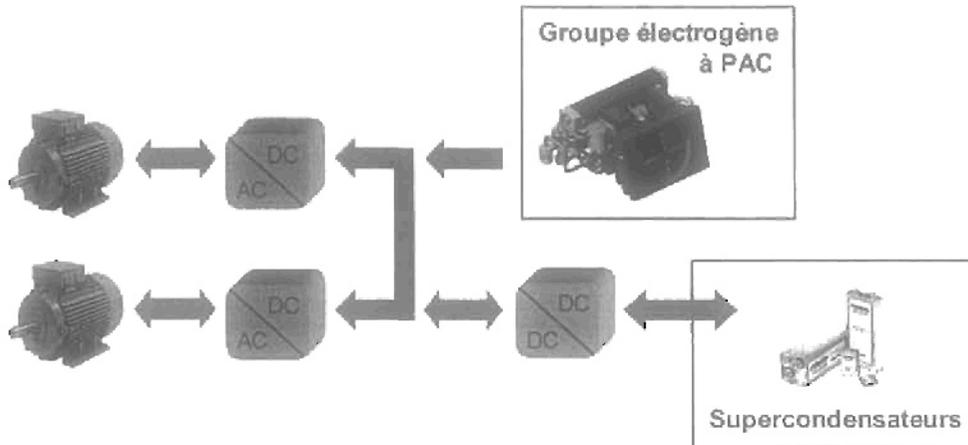


Figure 4.3 : architecture de la chaîne de traction simulée

Nous décrivons et donnons le dimensionnement du groupe motopropulseur (GMP), du GE à PAC et du banc de supercondensateurs.

1.2.1 Le groupe motopropulseur

Le groupe motopropulseur se compose de deux moteurs-roues à courant continu sans balai et de leurs onduleurs de tension. Le rotor (inducteur) est muni d'aimants permanents (samarium-cobalt, ferrites, fer-néodyme-bore). La machine est triphasée. Chacun des moteurs développe une puissance maximale de l'ordre de 4.5 kW, un couple maximal de 65 Nm et une vitesse de rotation maximale de 600 tr/min.

1.2.2 Le groupe électrogène à pile à combustible

Un GE à PAC se compose d'une pile et des éléments auxiliaires permettant son fonctionnement. La pile retenue dans notre application est une pile PEM.

Les quatre principaux facteurs intervenant dans le dimensionnement de la pile sont :

- sa puissance maximale,
- sa courbe de polarisation,
- le nombre de cellules élémentaires mises en série,
- sa densité de puissance.

La puissance brute maximale délivrée par la pile est de l'ordre de 5 kW.

La densité de courant à laquelle va opérer la pile lorsqu'elle fournira sa puissance maximale est ensuite choisie : 12000 A/m^2 , pour une tension de cellule valant 0.34 V. La densité de puissance est donc de 408 mW/cm^2 en ce point de fonctionnement. On en déduit la surface active totale de la pile :

$$S_{\text{active_totale}} = \frac{5}{408} = 1.225 \text{ m}^2 \quad (4.1)$$

Le choix d'une tension de fonctionnement égale à 48 V a été effectué de manière à limiter l'empilement de cellules dans la pile, pour des raisons technologiques et de coût. Cette tension peu élevée permet également de réduire le nombre de supercondensateurs à mettre en série. De plus, 48 V est une tension standard pour les moteurs.

La tension fixe le nombre de cellules élémentaires N_{cellule} à mettre en série. On veut que, quel que soit le point de fonctionnement, la tension aux bornes de la pile ne soit pas inférieure à 48V de façon à ne pas atteindre la limite en courant du GMP, fixée à 100 A. On a donc :

$$N_{\text{cellule}} = \frac{48}{0.34} \approx 140 \quad (4.2)$$

Compte tenu du nombre relativement important de cellules, la pile pourra être scindée en deux ou trois stacks. La surface active d'une cellule vaut donc :

$$S_{\text{active_cellule}} = \frac{1.225}{140} \approx 90 \text{ cm}^2 \quad (4.3)$$

Les principaux organes auxiliaires, qui vont consommer une partie de l'énergie brute délivrée par la pile, sont les suivants :

- un compresseur dont la fonction est d'amener de l'air à la cathode, à une pression de 1.5 bar.
- une pompe destinée à faire circuler le fluide (eau) dans le circuit de refroidissement de la pile (consommation : 25 W).
- un ventilateur situé sur le radiateur par lequel est évacuée la chaleur transportée par le circuit de refroidissement (15 W).

1.2.3 Les supercondensateurs

Les différentes simulations ont été réalisées à partir des caractéristiques des supercondensateurs Epcos (Maxwell-Matsushita-Siemens) [EPCOS].

Ne disposant pas de cahier des charges précis, le dimensionnement du banc de supercondensateurs a été effectué de la manière suivante : pour éviter d'avoir un rendement mauvais de l'interface électronique située entre le GE à PAC et les supercondensateurs, la pile et le banc de supercondensateurs doivent avoir un niveau de tension sensiblement du même ordre (la tension maximale aux bornes du banc doit être inférieure à la tension pile la plus basse). Le niveau de tension choisi fixe le nombre de supercondensateurs à mettre en série. La capacité du banc est calculée en fonction de l'importance et de la durée des pics de puissance qu'ils devront fournir, environ 6 kW pendant quelques secondes.

Nombre de supercondensateurs : $48 / 2.3 \approx 20$

Capacité totale du banc : $2700 / 20 = 135 \text{ F}$

Résistance interne du banc : $0.001 \times 20 = 0.02 \Omega$



1.3 Le logiciel Advisor

Pour définir des lois de gestion de l'énergie, nous avons utilisé le logiciel Advisor (ADvanced VehIcule SimulatOR) qui s'est révélé être particulièrement adapté à cet usage.

Advisor est un logiciel dédié à l'analyse et à la simulation de chaîne de traction de véhicules conventionnels, électriques et surtout hybrides [ADVISOR]. Il est développé par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) dans le cadre d'un programme du département à l'énergie des Etats-Unis (DOE) et est utilisé à la fois par les constructeurs automobiles américains, des universités et d'autres organismes de recherche tels que PNGV, SAE, USCAR. Il permet d'évaluer les performances d'un véhicule (vitesse, accélération,

consommation...) et de quantifier par exemple l'apport d'une stratégie de contrôle des échanges d'énergie entre les différents éléments d'une source hybridée. Le logiciel Advisor fonctionne dans l'environnement Matlab/Simulink.

Les composants de la chaîne de traction sont principalement modélisés de façon empirique à partir de mesures effectuées en laboratoire. Des données peuvent être également issues de la réponse de modèles dynamiques plus complexes ; les données sont obtenues une fois le régime permanent du système atteint (par exemple : couple et vitesse constants pour un moteur soumis à une consigne de couple en créneau). Les modèles d'Advisor sont dits quasi-statiques car les résultats, issus des données collectées dans un état stable, sont corrigés de façon à prendre en compte des effets transitoires lents, comme celui relatif à l'inertie dans le cas d'un moteur. Chaque composant est placé dans un état d'équilibre pendant une durée égale au pas de calcul (une seconde). Advisor a été développé comme un outil destiné à l'analyse et non pas à la conception ou au dimensionnement. Des phénomènes dont l'échelle de temps est inférieure à la seconde, tels que les vibrations physiques, les oscillations électriques ne peuvent être pris en compte.

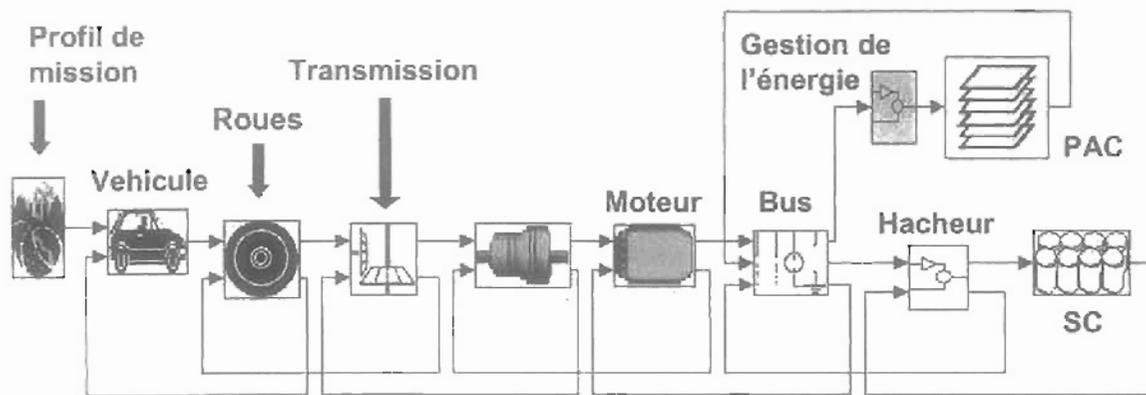


Figure 4.4 : niveau 1. du modèle de la chaîne de traction

Dans la figure ci-dessus, chacun des blocs correspond au modèle représentant un élément de la chaîne de traction. L'échange d'informations entre les blocs se fait en terme de puissances. Nous prenons par exemple le cas du bloc *interface* de la figure ci-dessus ; ce bloc, que nous avons créé, correspond au modèle du hacheur situé entre le bus continu et le banc de supercondensateurs. L'échange d'informations avec les blocs correspondant aux modèles du bus continu et du banc de supercondensateurs s'effectue par les entrées et les sorties suivantes :

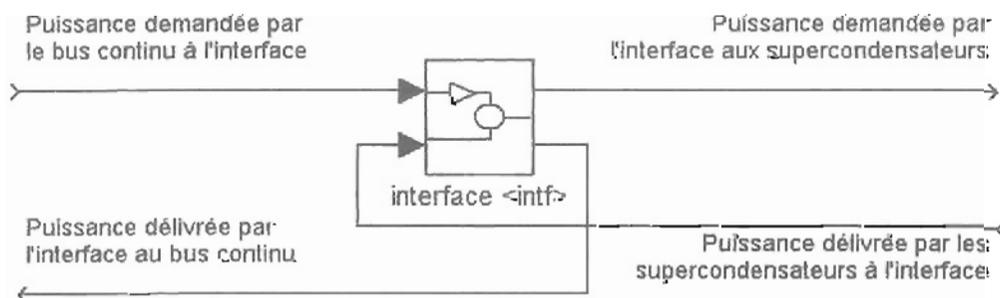


Figure 4.5 : schéma Simulink (niveau 1) du bloc *interface* correspondant au modèle du hacheur

Hormis le modèle du convertisseur DC-DC, que nous avons créé, et le modèle du GE à PAC, que nous avons modifié, les modèles des autres éléments de la chaîne de traction ont été conservés en l'état ou peu modifiés. Le paramétrage des modèles a été adapté en vue de l'application choisie. L'architecture électrique du modèle a été changée : dans le modèle de chaîne de traction originel, la tension du bus continu est imposée par des batteries ; dans notre modèle, c'est le GE à PAC qui fixe la tension de bus. On ne s'intéressera par la suite qu'au groupe motopropulseur et à la source hybride. La modélisation du châssis du véhicule et la prise en compte des différentes forces à travers l'équation fondamentale de la mécanique [ADVISOR] (frottements dus au roulement, frottements aérodynamiques...) qui s'exercent sur celui-ci ne seront pas évoquées ici.

1.4 Les modèles des éléments de la chaîne de traction

1.4.1 Le groupe motopropulseur

C'est un modèle dynamique de moteur DC brushless, développé sous Matlab/Simulink qui nous a permis d'estimer les pertes du GMP et d'établir ainsi une cartographie pour celui-ci. Dans le modèle quasi-statique proposé par ADVISOR, le rendement du GMP est pris en compte par le biais d'un tableau (de type *2-D lookup table*), indexé par la vitesse et le couple du rotor. Le modèle d'ADVISOR a été modifié de façon à prendre en compte le fait que les moteurs sont au nombre de deux dans le véhicule simulé.

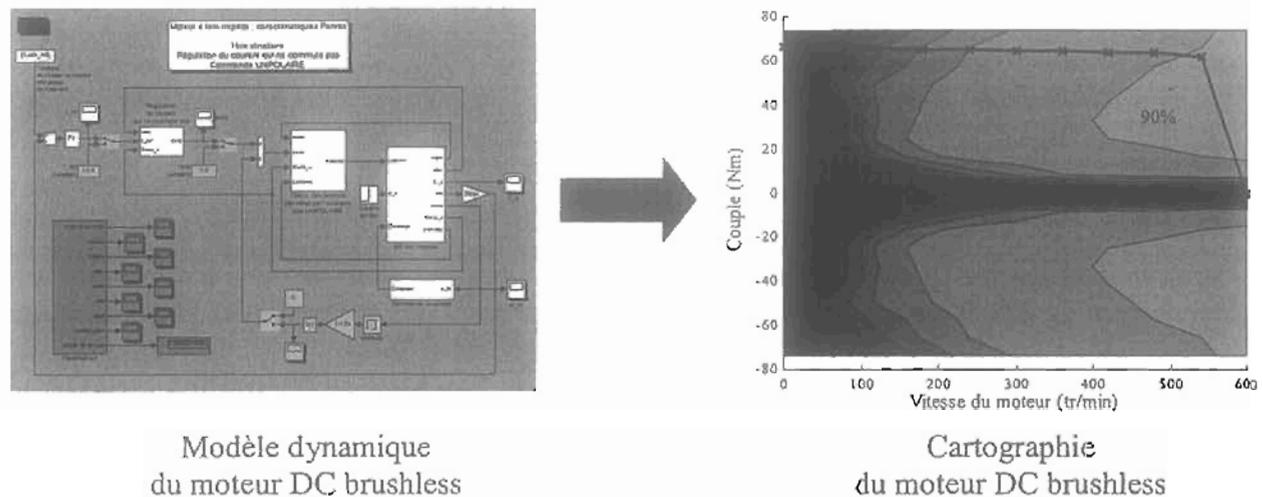


Figure 4.6 : exemple de cartographie de moteur

1.4.2 Le groupe électrogène à pile à combustible

La pile à combustible est modélisée à partir d'une courbe de polarisation statique : la température de la pile et les pressions des réactifs sont constantes. L'expression de la relation densité de courant i [A/m^2] - tension U [V] est issue du chapitre 2 :

$$U(i) = E_{rev} - R_m i + \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(i) + \beta_4 T \ln([O_2]) + \beta_5 T \ln([H_2]) \quad (4.4)$$

avec :

$$E_{rev} = 1.4824 - 0.00085 T + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{10^5} \sqrt{\frac{0.21 P_{air}}{10^5}} \right) ; \quad R_m = \frac{0.14}{10^4}$$

$$[O_2] = \frac{0.21 P_{air}}{5.08 \times 10^5 \times e^{\frac{-498}{T}}} \quad \text{et} \quad [H_2] = \frac{P_{H_2}}{8.314 T \times 1.09 \times 10^5 \times e^{\frac{77}{343}}}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= -1.146 & \beta_2 &= 0.003307 & \beta_3 &= -0.000135 \\ \beta_4 &= 0.0001342 & \beta_5 &= 0.0000677 \end{aligned}$$

Cette relation nous permet de tracer la courbe de polarisation d'une cellule :

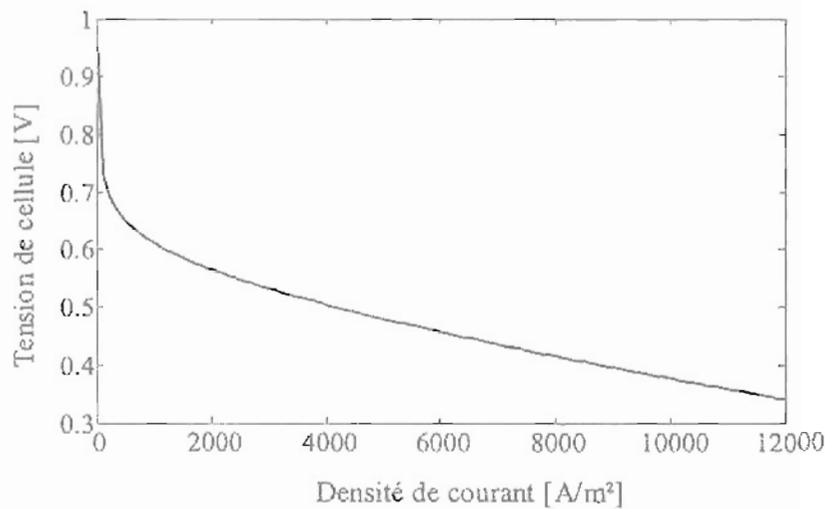


Figure 4.7 : allure de la caractéristique tension – densité de courant d'une cellule de pile (pression de l'air de 1.5 bar, pression de l'hydrogène de 2 bar, température de 70 °C)

Le rendement du GE à PAC $rendement_{GE\ PAC}$ est calculé à partir de la relation suivante donnée dans le chapitre 1 [Candusso Belfort] :

$$rendement_{GE\ PAC} = rendement_{rev} \times rendement_u \times rendement_f \times rendement_m \times rendement_s \quad (4.5)$$

avec :

- le rendement énergétique maximal : $rendement_{rev}$ égal à 83 %.
- le rendement de tension : $rendement_u$ égal à :

$$rendement_u = \frac{0.7}{1.23} = 57 \% \quad \text{pour une tension de cellule de 0.7 V.}$$

- le rendement faradique : $rendement_f$ égal à 1.
- le rendement de matière : $rendement_m$ pris égal à 95 %.
- le rendement du système : $rendement_s$ donné par :

$$\text{rendement}_s = \frac{P_{\text{nette}}}{P_{\text{brute}}} = \frac{P_{\text{brute}} - P_{\text{aux}}}{P_{\text{brute}}} \quad (4.6)$$

La pompe destinée à faire circuler le fluide de refroidissement de la pile et le ventilateur, situé sur le radiateur par lequel est évacuée la chaleur transportée par le circuit de refroidissement, consomment à eux deux une puissance de l'ordre de 40 W. Nous considérons que le rendement du compresseur est constant et qu'il est égal à 80 %. Le travail de compression adiabatique W_{compr} est calculé en statique, de la manière suivante :

$$W_{\text{compr}} = n R T \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} - 1 \right) \quad (4.7)$$

où n est la quantité d'air comprimé [mol/s] et P_1 la pression atmosphérique

$$P_2 = 1.5 \text{ bar} \quad R = 8.314 \text{ J/mol/K} \quad T = 303 \text{ K} \quad \gamma = 1.4$$

On suppose que la pompe et le ventilateur fonctionnent en permanence. Dans la réalité, ces auxiliaires se déclenchent plutôt de temps à autre, suivant la température de la pile.

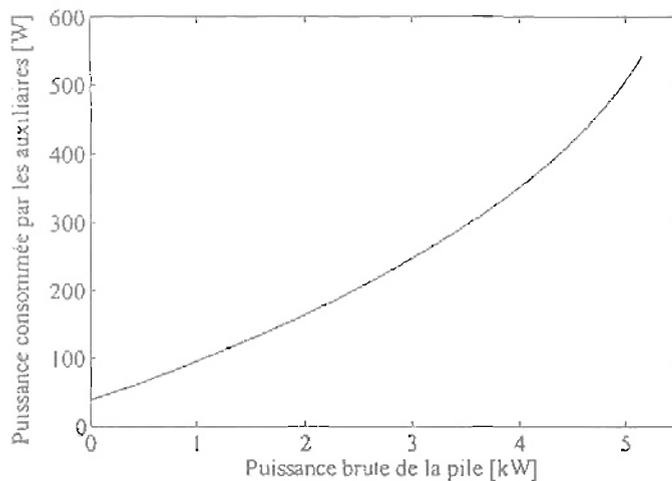


Figure 4.8 : puissance [W] absorbée par les auxiliaires en fonction de la puissance brute délivrée par la pile [kW]

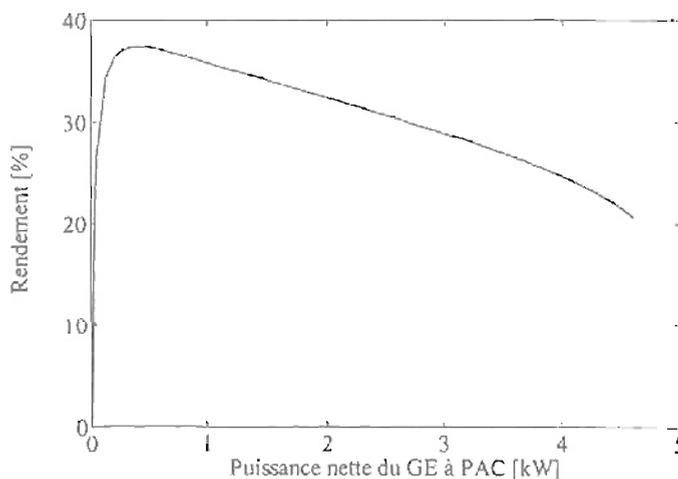


Figure 4.9 : rendement [%] du GE à PAC en fonction de la puissance nette délivrée par le GE [kW]

Le calcul de la consommation ($cons_{H_2}$ en g/s) en hydrogène s'effectue à partir du courant débité par la pile :

$$cons_{H_2} = \frac{NIM_{H_2}}{2F} \quad (4.8)$$

avec :

N	nombre de cellules en séries
I	courant traversant les cellules [A]
M_{H_2}	masse molaire du dihydrogène (2 g/mol)
F	charge d'une mole d'électrons (96500 C)

La figure ci-dessus donne le niveau 1 du schéma Simulink correspondant au modèle du GE à PAC (niveau 2 du modèle correspondant à l'ensemble de la chaîne de traction).

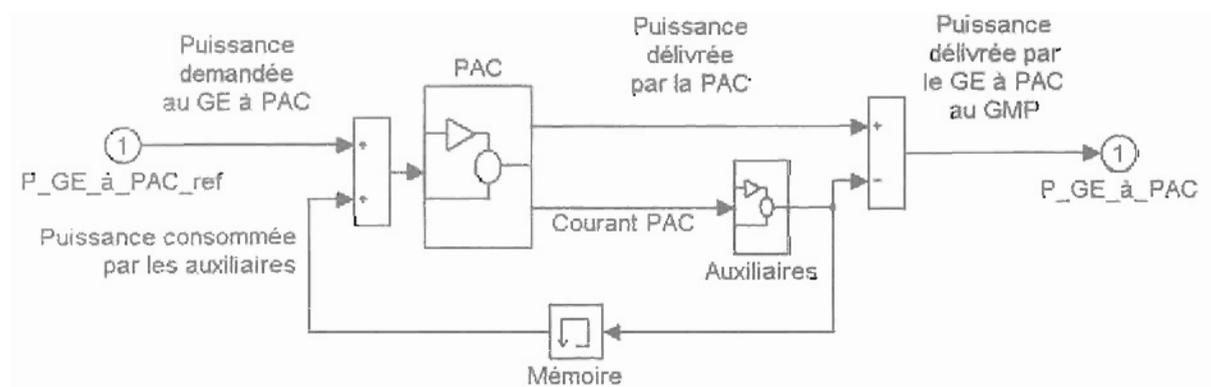


Figure 4.10 : schéma Simulink (niveau 1) correspondant au modèle du GE à PAC

1.4.3 Les supercondensateurs

Le modèle adopté ici pour le supercondensateur est simple ; il correspond à une capacité linéaire mise en série avec une résistance constante. Si besoin est, la capacité et la résistance peuvent être indexées sur l'état de charge (SOC) et sur la température de fonctionnement (T).

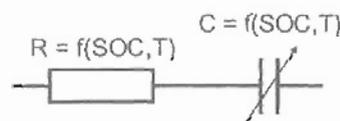


Figure 4.11 : modèle utilisé pour le supercondensateur

Un modèle de batterie à deux étages RC est également disponible dans la bibliothèque d'Advisor version 3.2. Il pourrait éventuellement être utilisé pour modéliser plus finement un supercondensateur.

1.4.4 Le hacheur servant d'interface entre le GE à PAC et les supercondensateurs

Un modèle énergétique et statique de convertisseur a été développé et inclus dans le modèle de la chaîne de traction d'Advisor sous la forme d'un nouveau bloc. Le modèle est basé sur un calcul des pertes dans les interrupteurs, similaire à celui qui a été présenté dans le chapitre 3.

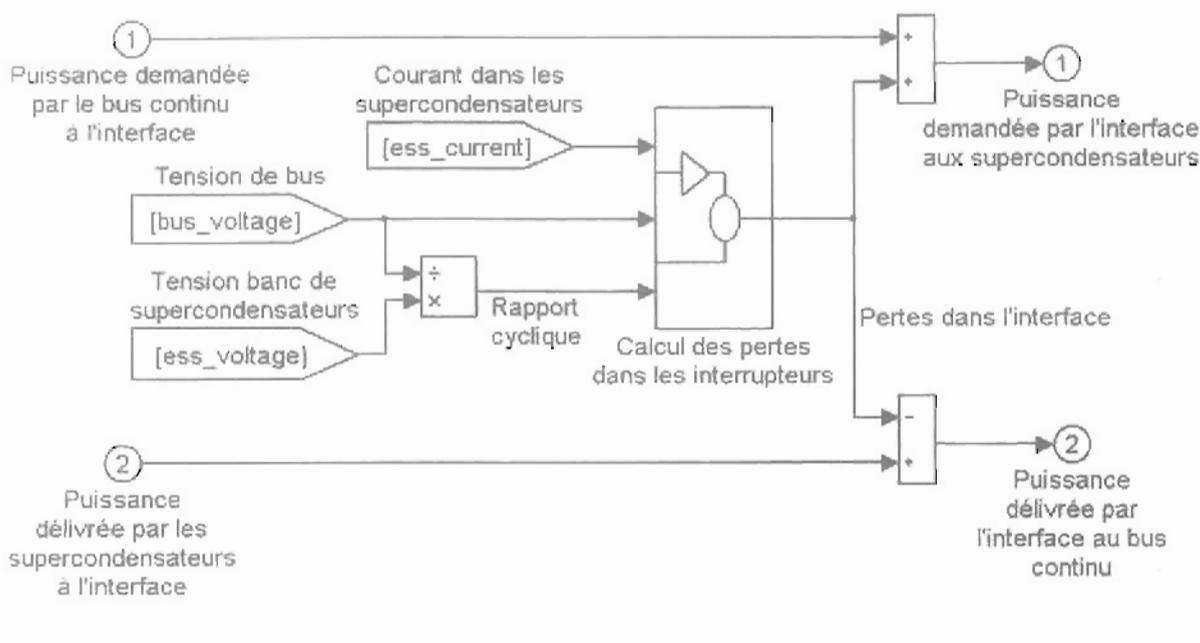


Figure 4.12 : schéma Simulink (niveau 1) correspondant au modèle du hacheur

1.5 Intérêt de l'hybridation du GE à PAC

Le rendement d'un GE à PAC est maximal pour les fonctionnements à charge partielle et faible à pleine charge. Aux très faibles charges, la consommation des auxiliaires fait baisser fortement le rendement.

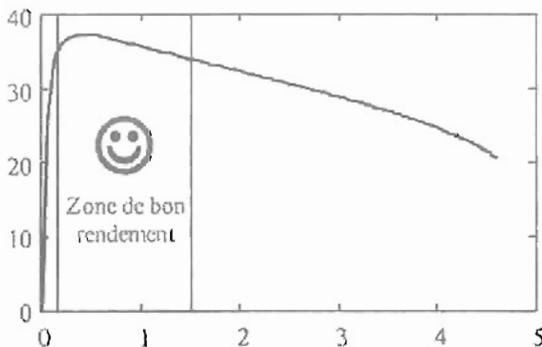


Figure 4.13 : allure du rendement du GE à PAC [%] en fonction de la puissance nette délivrée par le GE [kW] ; zone de bon rendement

L'hybridation par des dispositifs intermédiaires de stockage de la puissance (batteries, supercondensateurs...) permet de faire travailler le GE à PAC à charge partielle, et donc avec un bon rendement, une consommation moindre en hydrogène. L'hybridation permet en outre de réduire la taille de la pile et donc son coût. Autre avantage : l'énergie délivrée lors des phases de freinage peut être récupérée.

La puissance moyenne requise par le GMP sur le cycle de roulage de la figure 4.2 (cycle 1) est égale à environ 15 % de la puissance maximale délivrée sur ce même cycle. Cela montre l'intérêt qu'il y a à découpler les sources fournissant les puissances moyenne et de pics.

La figure suivante montre comment s'effectuent les échanges d'énergie au sein de la chaîne de traction simulée.

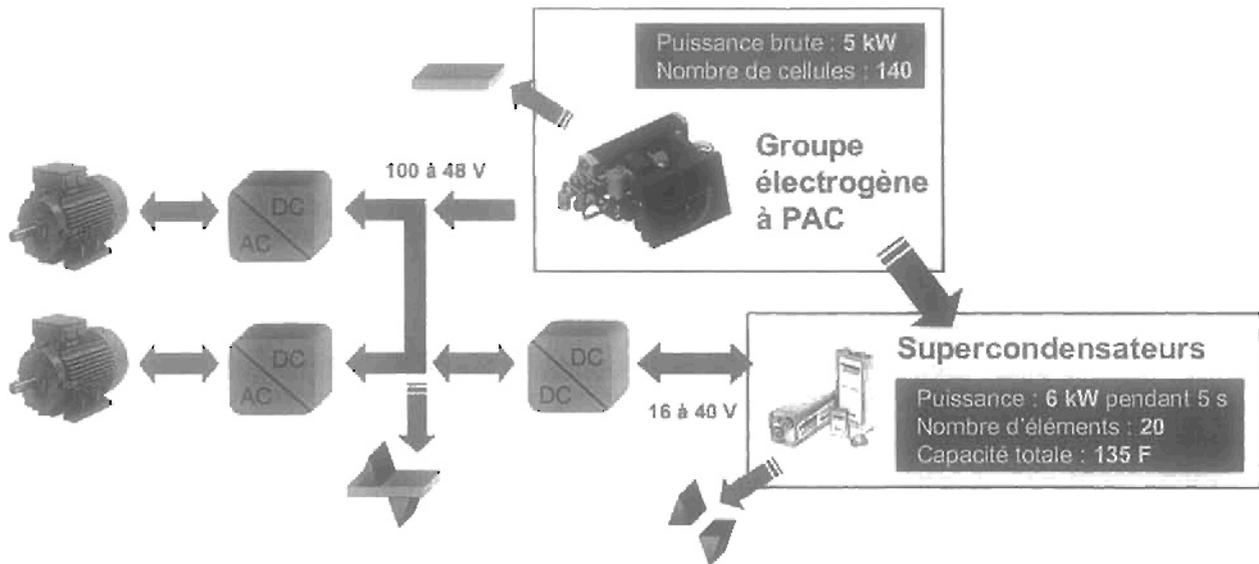


Figure 4.14 : échanges de puissance dans le véhicule simulé

Il s'agit, grâce à des lois de gestion de l'énergie, de répartir au mieux la puissance demandée par le GMP entre le GE à PAC et les supercondensateurs.

1.6 Première stratégie

Cette stratégie de gestion de l'énergie est dérivée de celle proposée par Advisor et utilisant des variables statiques (*Static control strategy*). Elle s'applique à un véhicule à source hybride GE à PAC / batteries mais également à tout autre véhicule de type hybride série.

1.6.1 Principe général

La stratégie de gestion de l'énergie permet de déterminer la puissance que doit délivrer le GE à PAC. La stratégie mise en oeuvre consiste d'une part à faire fonctionner, autant que possible, le GE à PAC à charge partielle, dans une gamme de puissance correspondant à un bon rendement. Celle-ci est délimitée par les variables cs_min_pwr et cs_max_pwr .

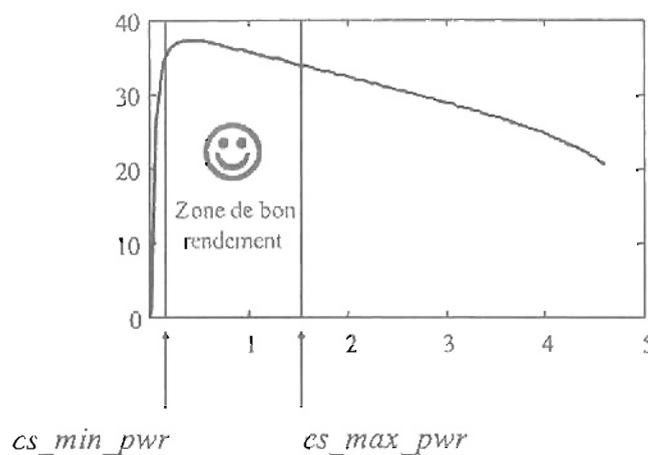


Figure 4.15 :
courbe de rendement [%]
du GE à PAC simulé
en fonction
de la puissance nette délivrée [kW].
Exemple de choix de la zone
privilégiée de fonctionnement

D'autre part, on fait en sorte de maintenir un certain état de charge des supercondensateurs de manière à ce que le véhicule puisse, le plus souvent possible, être en mesure de soutenir une éventuelle accélération franche.

Il s'agit donc de déterminer d'une part la valeur de la consigne de puissance (strictement positive) que va devoir délivrer le GE à PAC quand celui-ci sera en phase de fonctionnement. Il s'agira de déterminer d'autre part à quels moments le GE à PAC va devoir se mettre à fonctionner et devoir s'arrêter. Le choix du point de fonctionnement du GE à PAC et le choix de ses phases activité/inactivité pourraient être faits simultanément, en considérant l'arrêt du GE à PAC comme un point de fonctionnement parmi d'autres. Cependant, pour des raisons de fiabilité essentiellement, il est préférable de minimiser le nombre de démarrages et arrêts du GE. De plus, la fréquence à laquelle celui-ci passe de l'état actif à l'état inactif, ou bien de l'état inactif à l'état actif, est beaucoup plus faible que la fréquence à laquelle est fait le choix de son point de fonctionnement. Cela justifie la séparation entre les deux tâches que nous allons à présent détailler.

1.6.2 Détermination de la consigne de puissance du GE à PAC en phase de fonctionnement

Cette puissance est calculée en deux étapes. Tout d'abord, une première consigne de puissance est définie ($\Rightarrow P_{GE_à_PAC_ref_1}$). Elle conduit à une régulation de l'état de charge des supercondensateurs. Puis on prend en compte la plage de fonctionnement optimale du GE à PAC définie ci-dessus ; une seconde consigne de puissance est alors définie ($\Rightarrow P_{GE_à_PAC_ref_2}$).

Calcul de la puissance demandée au GE à PAC

($\Rightarrow P_{GE_à_PAC_ref_1}$)

(Régulation de l'état de charge des supercondensateurs)

Dans un premier temps, la puissance demandée au GE à PAC est calculée en sommant deux puissances :

- celle requise par le GMP,
- une puissance additionnelle (positive ou négative) destinée à maintenir un certain état de charge des supercondensateurs. Celui-ci correspond à la moyenne des limites basse (cs_hi_soc) et haute (cs_lo_soc) de l'état de charge.

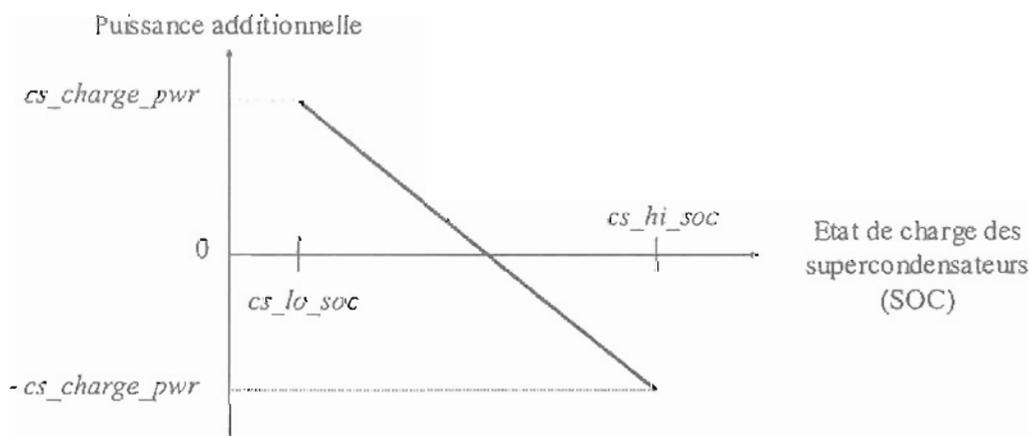


Figure 4.16 : calcul de la puissance additionnelle (P_{add})

Pour les supercondensateurs, on choisit généralement de ne pas dépasser une profondeur de décharge de 50 %. Les deux variables fixant la limite de l'état de charge sont prises comme suit : $cs_lo_soc = 0.5$ et $cs_hi_soc = 1$.

Ainsi, quand l'état de charge des supercondensateurs vaut 75 % ($(cs_lo_soc + cs_hi_soc) / 2 = 0.75$), le GE à PAC ne fournit de la puissance qu'au GMP.

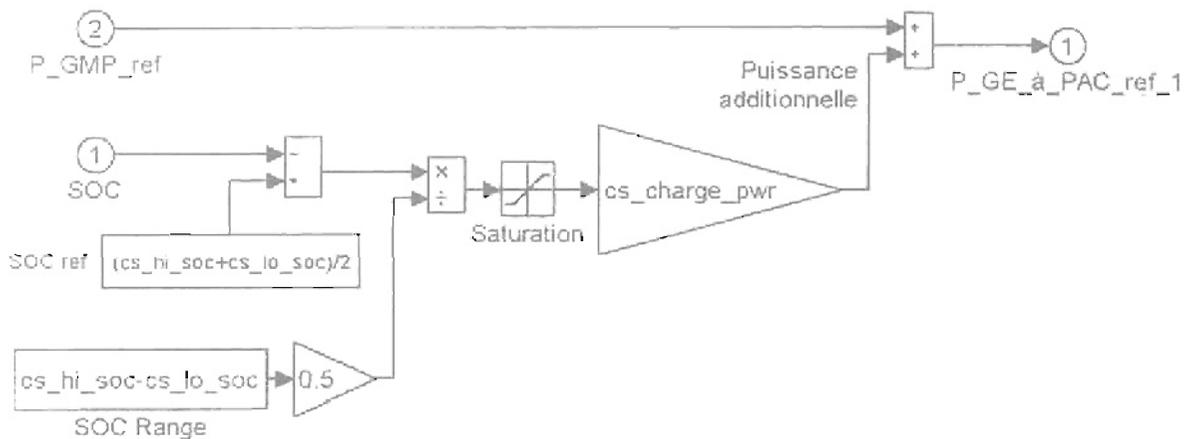


Figure 4.17 : schéma Simulink permettant le calcul de la consigne $P_GE_à_PAC_ref_1$ (niveau 2 du bloc correspondant à la stratégie de gestion de l'énergie)

Détermination de la consigne de puissance du GE à PAC

($\Rightarrow P_GE_à_PAC_ref_2$)

(Prise en compte de la plage de fonctionnement optimale)

La puissance $P_GE_à_PAC_ref_2$ à délivrer est égale à la puissance $P_GE_à_PAC_ref_1$ calculée précédemment, sauf dans les deux cas suivants :

- Si la puissance $P_GE_à_PAC_ref_1$ est inférieure à cs_min_pwr , le GE délivrera une puissance égale à cs_min_pwr . On évite ainsi au GE à PAC de fonctionner à très faible charge, dans une gamme de puissance où le rendement est mauvais.
- Si les trois conditions suivantes sont réunies, à savoir :
 - puissance $P_GE_à_PAC_ref_1$ supérieure à cs_max_pwr
 - état de charge des supercondensateurs supérieur à cs_lo_soc
 - puissance P_GMP_ref inférieure à la puissance délivrable par les supercondensateurs $P_supercapa_max$

alors, le GE à PAC délivrera une puissance $P_GE_à_PAC_ref_2$ égale à cs_max_pwr . En fait, on estime que le GE à PAC peut fonctionner dans la zone optimale parce que la demande en puissance du GMP est faible et que l'état de charge des supercondensateurs est suffisamment élevé.

De plus, la consigne de puissance donnée au GE à PAC ne peut augmenter et décroître plus vite que les taux [en W/s] $cs_max_pwr_rise_rate$ et $cs_max_pwr_fall_rate$. Ces deux variables traduisent la plus ou moins grande capacité du GE à PAC à répondre rapidement aux sollicitations en dynamique.

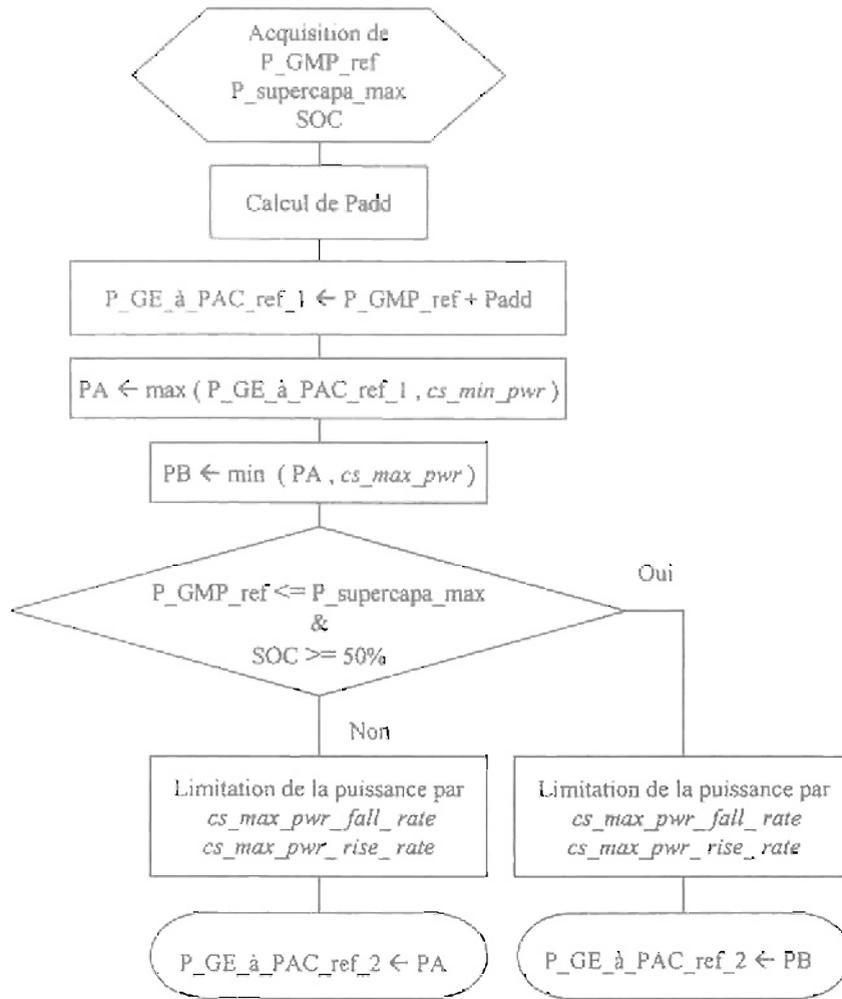


Figure 4.18 : organigramme du calcul de la consigne de puissance $P_{GE_à_PAC_ref_2}$

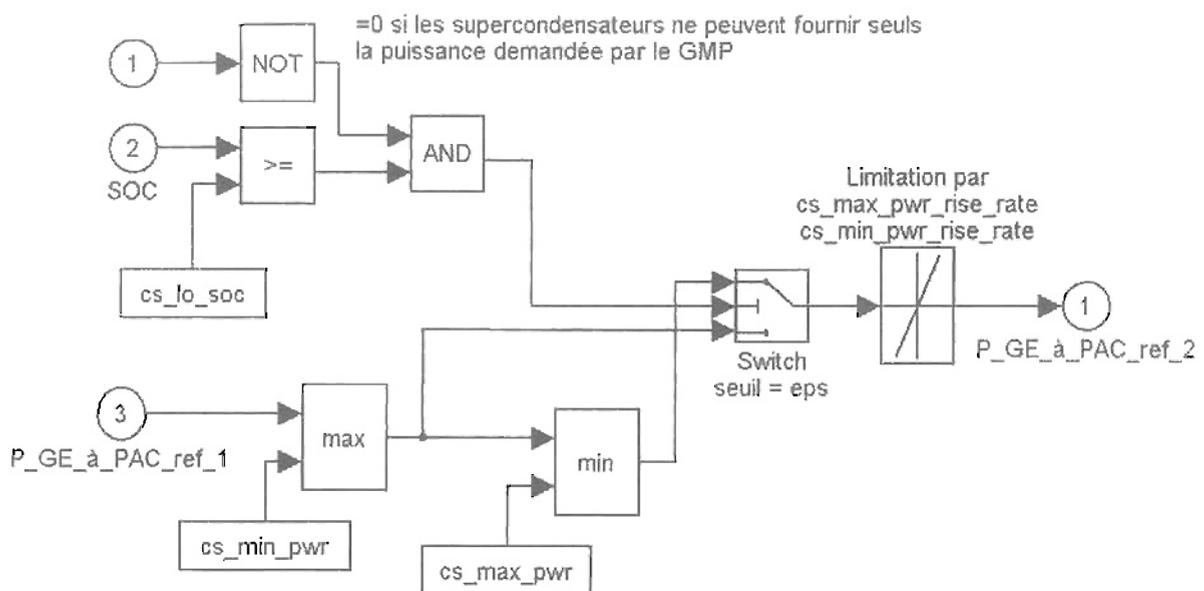


Figure 4.19 : schéma Simulink permettant le calcul de $P_{GE_à_PAC_ref_2}$ (niveau 2 du bloc correspondant à la stratégie de gestion de l'énergie)

1.6.3 Mise en fonctionnement et arrêt du GE à PAC

La synthèse des règles relatives à la mise en fonctionnement et à l'arrêt du GE à PAC résulte ici d'une approche heuristique : le démarrage et l'arrêt dépendent du dépassement de seuils par certaines grandeurs traduisant la demande du conducteur et le maintien de bonnes capacités de roulage. L'état de charge des supercondensateurs, la puissance demandée au GE à PAC (exprimée par la variable $P_{GE_à_PAC_ref_2}$), l'état de marche/arrêt dans lequel se trouve déjà le GE à PAC (au pas de calcul précédent) conditionnent les phases de marche/arrêt du GE à PAC.

Cet état de marche/arrêt du GE à PAC peut être décrit au premier abord par le diagramme suivant :

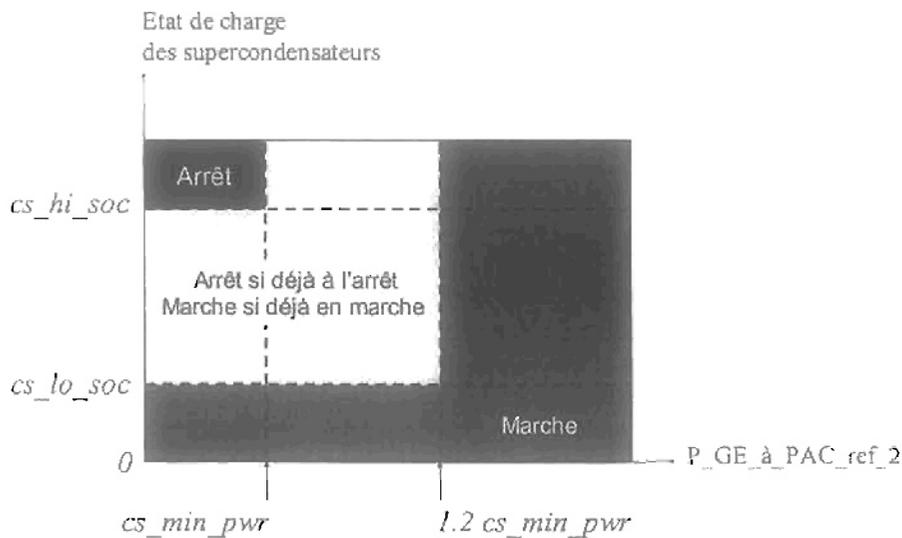


Figure 4.20 : détermination de l'état de fonctionnement du GE à PAC

Dans le diagramme de la figure, une composante temporelle n'est pas représentée. En effet, le GE à PAC initialement à l'arrêt va se mettre à fonctionner si d'une part la moyenne de la puissance demandée au GE à PAC, sur les 5 dernières secondes écoulées, est supérieure à $1.2 \times cs_min_pwr$ et si d'autre part l'intervalle de temps, qui s'est écoulé depuis le dernier arrêt du GE, est supérieur à $cs_min_off_time$. Cette dernière variable représentant la durée minimale pendant laquelle le GE peut rester à l'arrêt.

En outre, quelles que soient les autres conditions de fonctionnement, le GE à PAC se mettra, ou continuera, à fonctionner dès lors que la puissance demandée par le GMP sera plus importante que la puissance délivrable par les supercondensateurs.

La simulation suivante est destinée à illustrer la logique permettant la mise en fonctionnement et l'arrêt du GE à PAC.

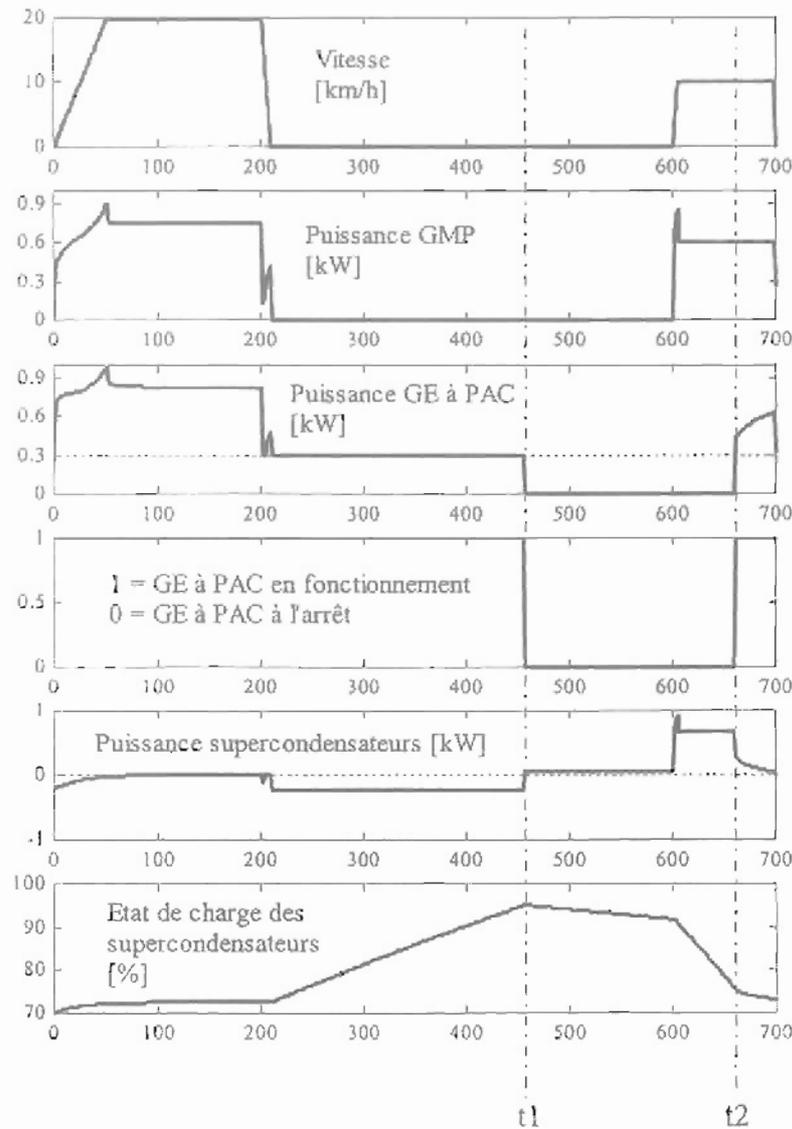


Figure 4.21 : simulation destinée à illustrer le fonctionnement marche / arrêt du GE à PAC

$$\begin{array}{ll}
 cs_min_pwr = 300 \text{ W} & cs_max_pwr = 3000 \text{ W} \\
 cs_hi_soc = 0.95 & cs_lo_soc = 0.5
 \end{array}$$

On remarque tout d'abord que, sur la durée totale de la simulation, le GE à PAC ne fonctionne pas pour des puissances inférieures à cs_min_pwr .

De $t = 0$ à $t = 210$ s, le GE à PAC délivre de la puissance de façon à assurer la propulsion du véhicule ainsi que la recharge des supercondensateurs ; l'état de charge de ces derniers tend vers 72.5 %.

A $t = 210$ s, le véhicule s'immobilise. Le GE à PAC continue cependant à fonctionner, à la puissance seuil cs_min_pw , et alimente ainsi les organes qui consomment de la puissance même lorsque le véhicule est à l'arrêt. Le GE à PAC recharge également les supercondensateurs et ne travaille par conséquent pas en dessous de la puissance seuil cs_min_pwr .

A l'instant t_1 , le GE à PAC cesse de fonctionner car l'état de charge des supercondensateurs est alors égal à cs_{hi_soc} . Ces derniers alimentent alors seuls les organes qui continuent à consommer de la puissance.

A l'instant t_2 , le GE à PAC se remet à fonctionner parce que :

- la moyenne de la puissance demandée au GE à PAC ($P_{GE_à_PAC_ref_2}$), sur les 5 dernières secondes écoulées, est supérieure à $1.2 \times cs_{min_pwr}$,
- la durée qui s'est écoulée depuis le dernier arrêt du GE, est supérieure à $cs_{min_off_time}$, 10 s ici.

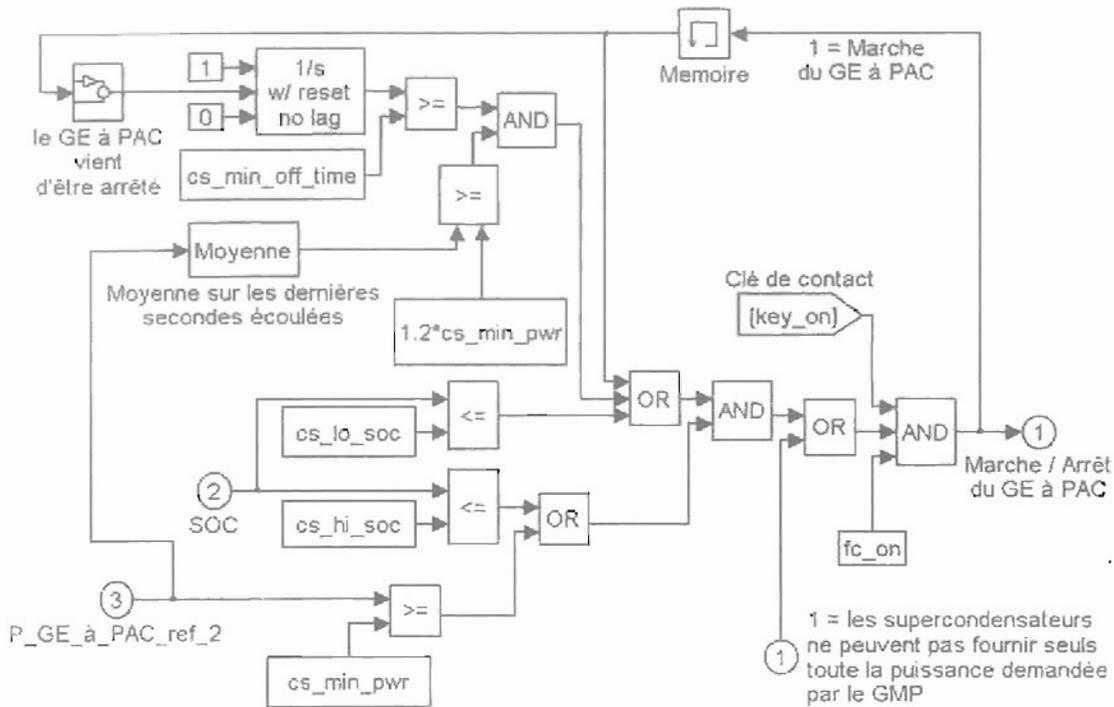


Figure 4.22 : schéma Simulink permettant de déterminer les phases marche / arrêt du GE à PAC (Bloc Marche / arrêt du GE à PAC) (niveau 2 du bloc correspondant à la stratégie de gestion de l'énergie)

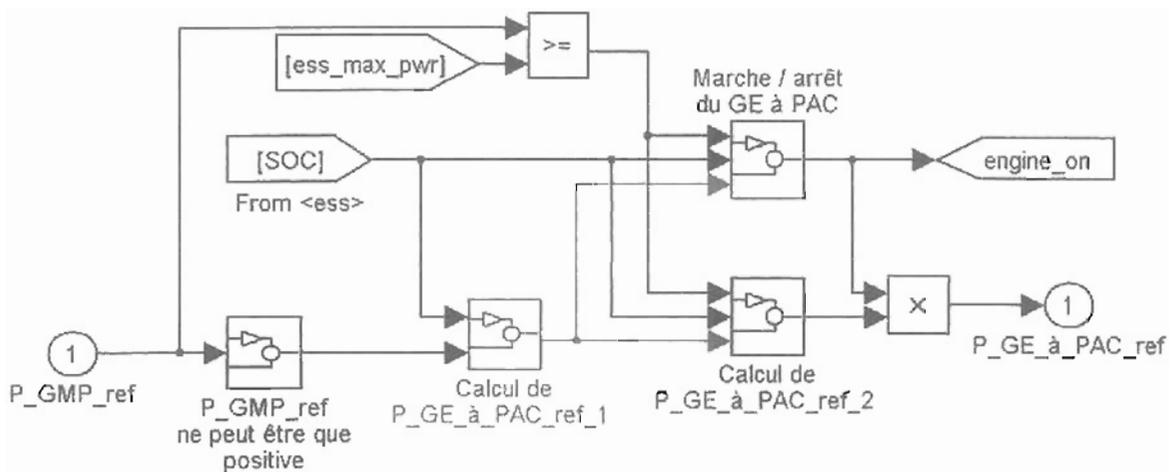


Figure 4.23 : schéma Simulink permettant de déterminer la consigne de puissance du GE à PAC (niveau 1 du bloc correspondant à la stratégie de gestion de l'énergie)

1.6.4 Récapitulation des paramètres de la stratégie de gestion.

Tableau 4.1 : Récapitulation des paramètres

Variable	Unité	Description
<i>cs_hi_soc</i>		Etat de charge maximal des supercondensateurs
<i>cs_lo_soc</i>		Etat de charge minimal des supercondensateurs
<i>cs_charge_pwr</i>	W	Permet de quantifier la recharge des supercondensateurs par le GE à PAC
<i>cs_fc_init_state</i>		1 : le GE à PAC est initialement en fonctionnement 0 : le GE à PAC est initialement à l'arrêt
<i>cs_max_pwr</i>	W	Limite supérieure de la zone de fonctionnement à charge partielle du GE à PAC
<i>cs_min_pwr</i>	W	Limite inférieure de la zone de fonctionnement à charge partielle du GE à PAC
<i>cs_max_pwr_fall_rate</i>	W/s	Taux maximal de croissance de la puissance à délivrer par le GE à PAC
<i>cs_max_pwr_rise_rate</i>	W/s	Taux maximal de décroissance de la puissance à délivrer par le GE à PAC
<i>cs_min_off_time</i>	s	Durée minimale pendant laquelle le GE à PAC peut rester à l'arrêt

Remarque : le fonctionnement type "thermostat pur" (ou Tout Ou Rien) est un cas particulier de la stratégie de gestion proposée. Il faut alors donner aux variables les valeurs suivantes :

$cs_min_pwr = cs_max_pwr =$ puissance pour laquelle le rendement du GE à PAC est maximal

$cs_charge_pwr = 0$

$cs_min_off_time = +\infty$

$cs_max_pwr_rise_rate = cs_max_pwr_fall_rate = 0$

Nous présentons à présent deux simulations réalisées sur deux profils de mission vitesse - temps différents.

1.6.5 Simulations sur profils de mission

Première simulation

La simulation de la figure ci-dessous est effectuée sur deux cycles urbains successifs. L'état de charge final des supercondensateurs est égal à leur état de charge initial (70 %). Les différents paramètres liés à la stratégie de gestion de l'énergie décrite ci-dessus ont été choisis de manière à ce que le GE à PAC fonctionne à charge partielle ($200\text{ W} < P_{\text{GE à PAC}} < 1500\text{ W}$). Ce choix peut faire l'objet d'une optimisation visant à réduire la consommation en hydrogène.

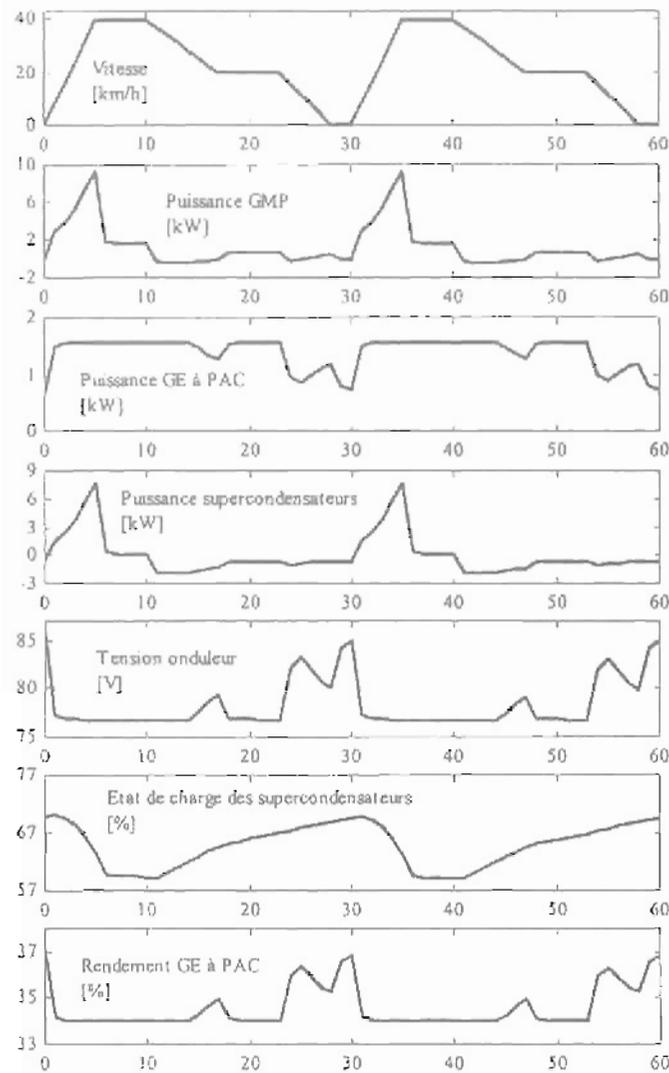


Figure 4.24 : première simulation réalisée

La distance parcourue est de 374 m et la consommation en hydrogène de 1.5 g (\Rightarrow 0.25 km/g).

Seconde simulation

Une seconde simulation est effectuée sur un profil de mission différent (cycle 2).

L'état de charge initial des supercondensateurs n'étant que de 60 %, lors de la première accélération, le GE à PAC est contraint de fonctionner quelques secondes à pleine puissance : le rendement du GE tombe alors à 21 %. A cet instant, la tension aux bornes de l'onduleur est minimale (48 V). Par la suite, le GE à PAC se remet à fonctionner à charge partielle. Une partie de la puissance qu'il délivre sert à recharger le lot de supercondensateurs. L'état de charge de celui-ci tend vers 75 %, conformément à la stratégie de gestion de l'énergie choisie.

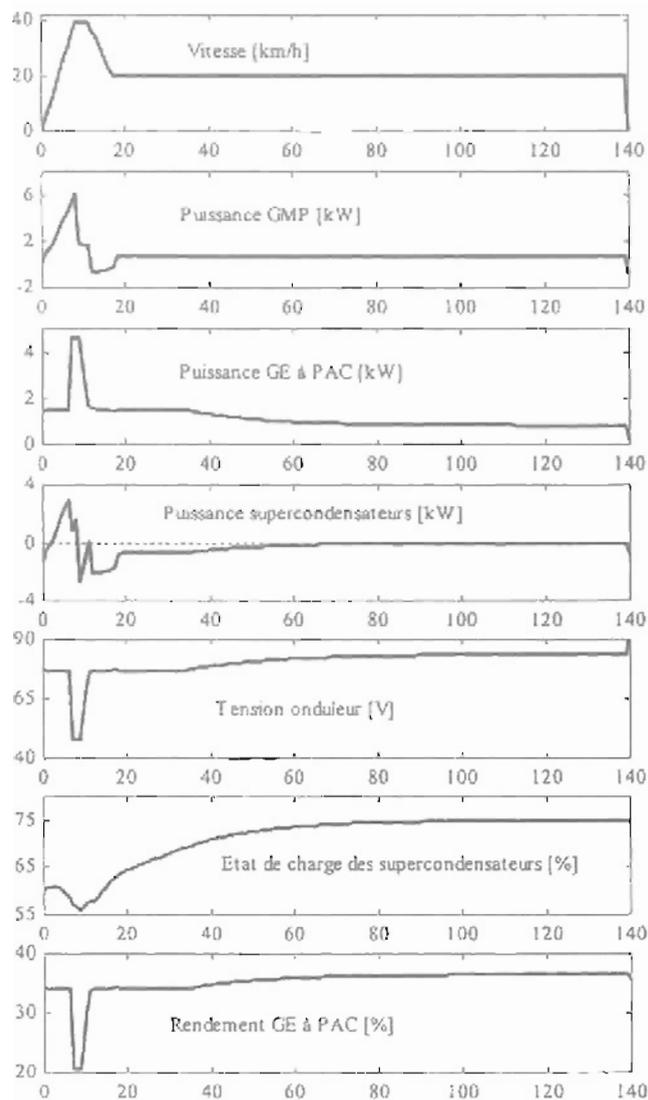


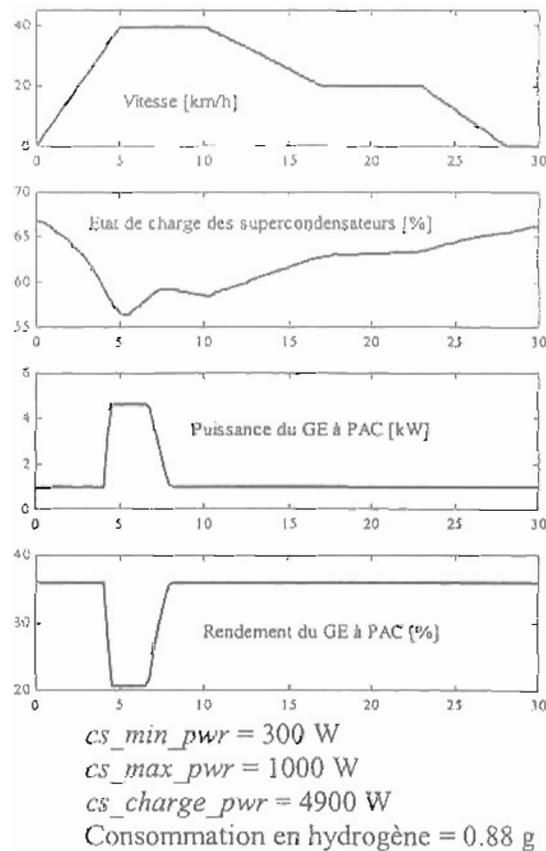
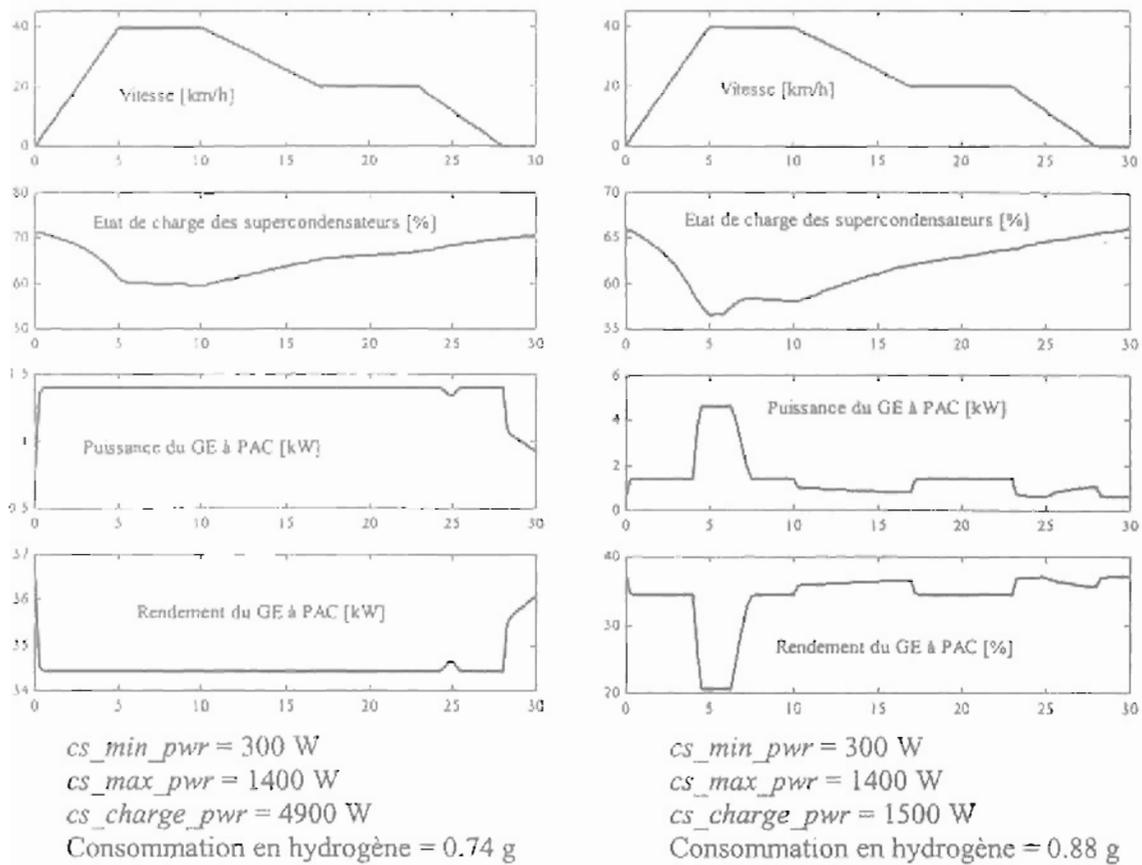
Figure 4.25 : seconde simulation réalisée

1.6.6 Optimisation du choix des valeurs des paramètres de contrôle

Le choix des paramètres de contrôle cs_min_pwr , cs_max_pwr , et cs_charge_pwr peut par exemple faire l'objet d'une optimisation visant à réduire la consommation en hydrogène.

La valeur de la variable cs_min_pwr est choisie de manière à ce que le GE à PAC ne fonctionne pas aux très faibles charges où la consommation des auxiliaires fait baisser fortement le rendement.

Le choix des valeurs des variables cs_max_pwr et cs_charge_pwr est un peu moins aisé. Les trois simulations réalisées ci-dessous montrent notamment que le choix de la valeur de l'une est lié au choix de la valeur de l'autre.



Pour ces trois simulations :
 $cs_max_pwr_rise_rate = 10000$
 $cs_max_pwr_fall_rate = -3000$

Figure 4.26 : trois simulations destinées à mettre en évidence l'importance du choix des paramètres de gestion de l'énergie

Les simulations sont faites en prenant soin d'avoir, pour les supercondensateurs, un état de charge final égal à l'état de charge initial.

Advisor propose une routine qui permet d'optimiser la stratégie de gestion de l'énergie, pour un profil de mission donné et en tenant compte de contraintes imposées (représentées par la variable *constraint violation*). Ces dernières peuvent correspondre à la vitesse qu'il faut maintenir sur une pente donnée ou à la capacité d'accélération du véhicule. La routine a été modifiée de façon à lier les deux variables *cs_max_pwr* et *cs_charge_pwr*.

Le principe général de la routine est le suivant.

On commence par attribuer à *cs_min_pwr*, *cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr* des valeurs initiales et une première simulation est réalisée de façon à estimer la consommation pour ces valeurs initiales.

Ensuite, on laisse à *cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr* leurs valeurs initiales et on fait varier la valeur de *cs_min_pwr*. Les différentes simulation effectuées permettent alors de savoir pour quelle valeur de *cs_min_pwr* la consommation est minimale.

On affecte alors à la variable *cs_min_pwr* la valeur qui conduit à une consommation minimale et on fait varier les valeurs de *cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr*. Une simulation est effectuée pour chacun des doublets (*cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr*).

Deux boucles de calcul sont exécutées (*Coarse Parametric Sweep* et *Fine Parametric Sweep*). La première permet de localiser globalement la zone dans laquelle les paramètres *cs_min_pwr*, *cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr* conduisent à une "bonne" solution en terme de minimisation de la consommation. Une seconde boucle de calcul est exécutée à l'intérieur de cette zone restreinte pour affiner le calcul.

La routine permet de trouver assez rapidement une solution. Celle-ci ne correspond toutefois pas à un optimal et la routine ne tient pas compte de l'interaction entre toutes les variables. L'idéal serait en effet d'effectuer une simulation pour chacun des triplets (*cs_min_pwr*, *cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr*).

Les réponses de la routine peuvent être affichées sous forme de surfaces.

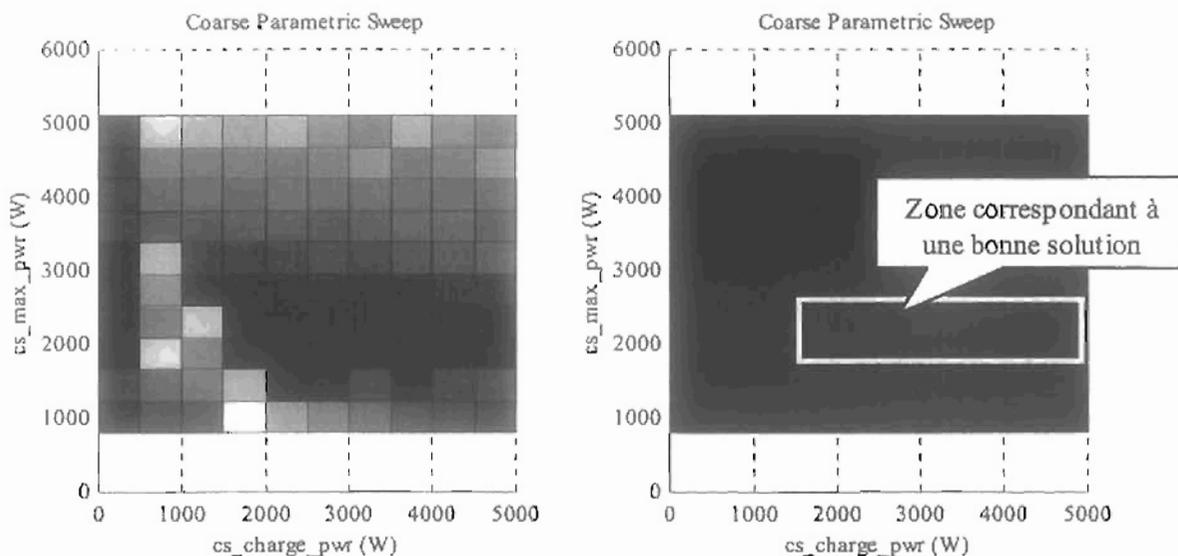


Figure 4.27 : détermination des paramètres *cs_max_pwr*, *cs_charge_pwr* (réponse exprimée sous forme de surface pour la boucle de calcul *Coarse Parametric Sweep*)

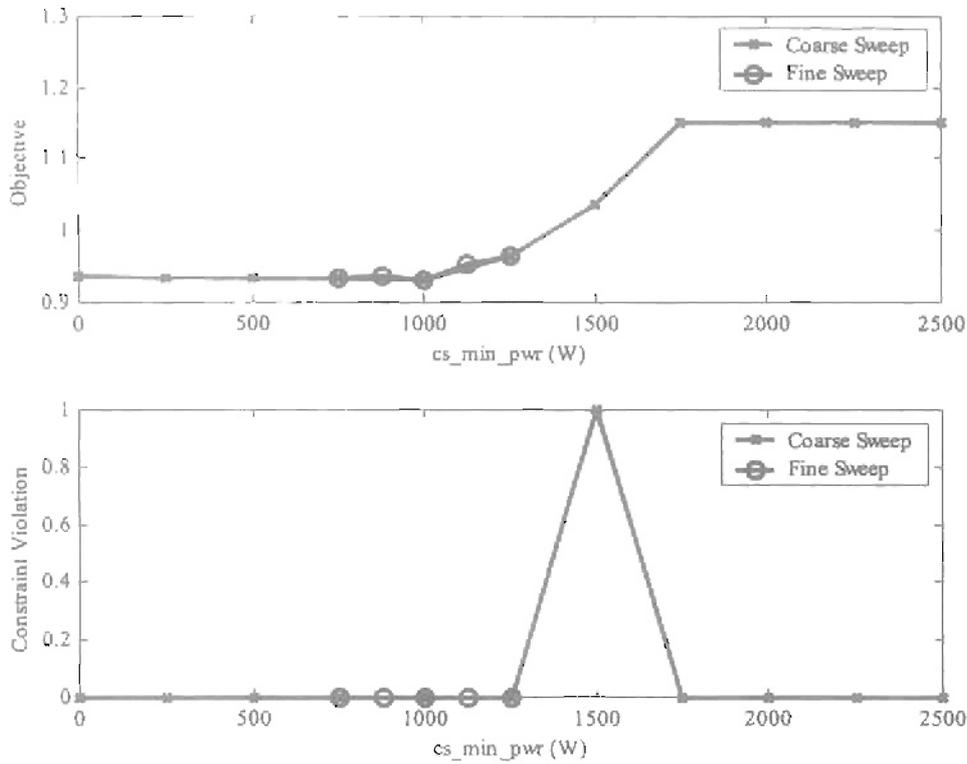


Figure 4.28 : détermination du paramètre cs_min_pwr

Nous donnons un autre exemple d'optimisation réalisé sur un autre profil de mission (vitesse constante) :

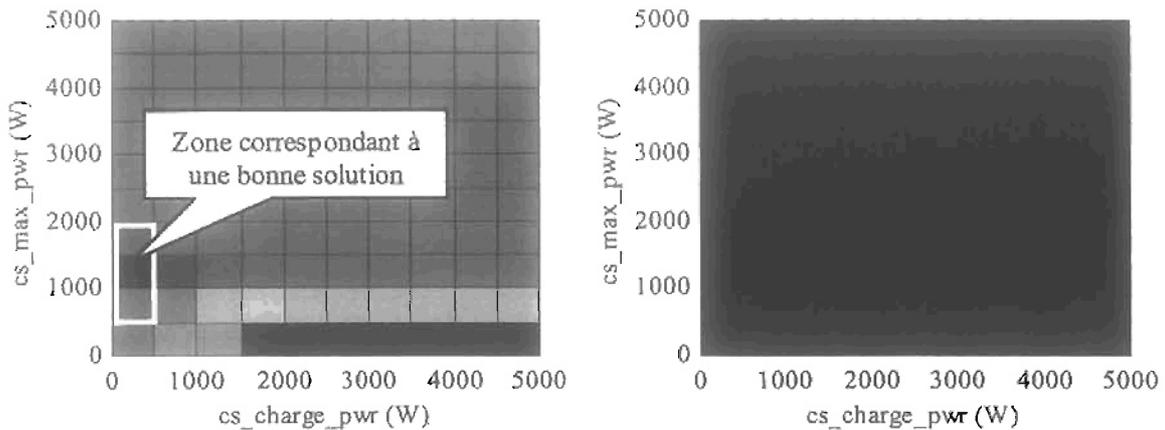


Figure 4.29 : détermination des paramètres cs_max_pwr et cs_charge_pwr

Lorsque la dynamique de puissance requise par le GMP diminue, on peut choisir pour la variable cs_charge_pwr une valeur plus faible. Les supercondensateurs sont en effet moins sollicités et ont donc moins besoin d'être rechargés.

Il existe des routines d'optimisation plus complexes, prenant en compte un plus grand nombre de paramètres [Wipke EVS18]. Certaines ne sont pas disponibles dans la version publique diffusée sur internet. Elles font notamment appel à d'autres logiciels d'optimisation (VisualDOC, iSIGHT).

1.6.7 Taux d'hybridation

Nous définissons le taux d'hybridation taux_{hyb} de la source de la manière suivante :

$$\text{taux}_{\text{hyb}} = \frac{P_{\text{max GE à PAC}}}{P_{\text{max GE à PAC}} + P_{\text{max SC}}} \quad (4.9)$$

avec : $P_{\text{max GE à PAC}}$ puissance maximale du GE à PAC
 $P_{\text{max SC}}$ puissance maximale délivrable par le banc de supercondensateurs

Il semble en effet tout à fait intéressant de savoir s'il y a un taux d'hybridation optimal suivant les conditions de fonctionnement. Nous étudions donc deux sources différentes [Candusso UPEC]. La première (source A) est une source hybride composée d'un GE à PAC associé à un banc de supercondensateurs (taux d'hybridation = 0.5). La seconde (source B) est uniquement composée d'un GE à PAC (taux d'hybridation = 1).

Nous faisons les hypothèses suivantes. La masse totale du véhicule est constante quelle que soit la source. Pour chaque stack de pile à combustible, on utilise des cellules qui possèdent une même courbe de polarisation.

Chaque stack de pile possède un nombre et une taille de cellule différents. La puissance consommée par le compresseur est calculée à partir du courant débité par la pile (compression adiabatique et rendement du moteur électrique constant).

Les caractéristiques des deux sources sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : caractéristiques des deux sources

	Source A	Source B
GE à PAC	A	B
Puissance nette maximale	4.5 kW	9 kW
Surface active par cellule	90 cm ²	180 cm ²
Nombre de cellules	140	140
Puissance consommée par les auxiliaires (hors compresseur)	40 W	80 W
Supercondensateurs	20 éléments de 2700 F	-

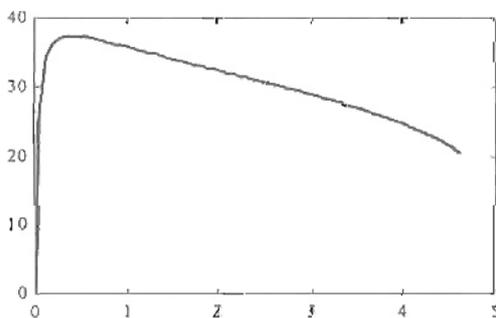


Figure 4.30 :
rendement du GE à PAC A [%]
en fonction de la puissance nette [kW]

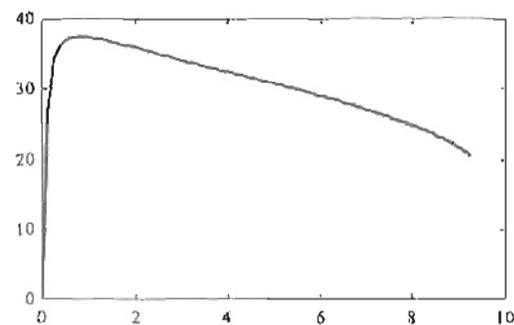


Figure 4.31 :
rendement du GE à PAC B [%]
en fonction de la puissance nette [kW]

Nous réalisons pour chacun des deux véhicules des simulations sur les deux profils de mission suivants :

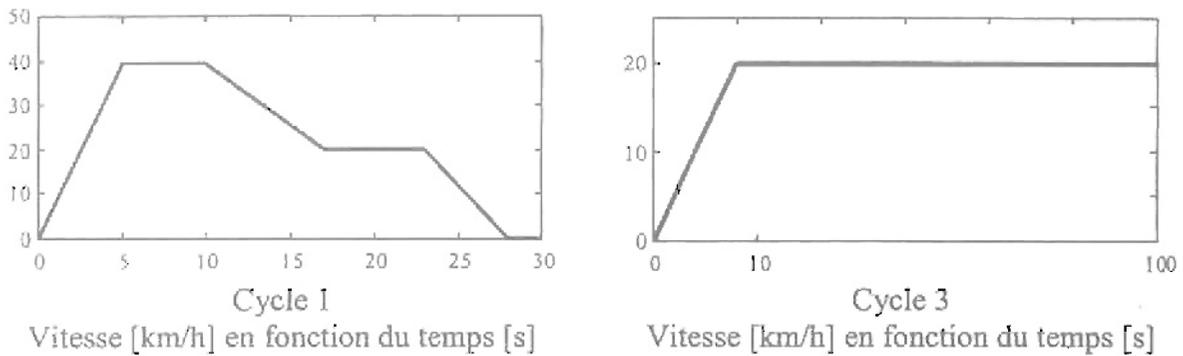


Figure 4.32 : profils de mission 1 et 3

Le cycle 1 est fait d'une accélération et de deux décélérations consécutives. La dynamique de puissance du GMP sur ce type de cycle est importante.

Le cycle 2 est constitué d'une brève phase d'accélération suivie d'une phase plus longue où la vitesse demeure constante. La dynamique de puissance du GMP sur ce type de cycle est faible.

Pour le véhicule A, une optimisation des paramètres de la stratégie de gestion de l'énergie visant à minimiser la consommation a été faite sur les deux cycles. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau 4.3 : Consommations sur les cycles 1 et 3

	Source A	Source B
Cycle 1	Consommation : 0.77 g $cs_min_pwr = 1 \text{ kW}$ $cs_max_pwr = 2.5 \text{ kW}$ $cs_charge_pwr = 2.5 \text{ kW}$	Consommation : 0.91 g
Cycle 3	Consommation : 1.45 g $cs_min_pwr = 0.3 \text{ kW}$ $cs_max_pwr = 1 \text{ kW}$ $cs_charge_pwr = 0.2 \text{ kW}$	Consommation : 1.36 g

Sur le cycle 1, le véhicule A à source hybride consomme 15 % d'hydrogène en moins que le véhicule B, alimenté par un seul GE à PAC. Par contre, sur le cycle 3, le véhicule A a une consommation plus élevée. La consommation des véhicules dépend fortement du type de profil de mission. Un véhicule à source hybride est particulièrement intéressant quand la dynamique de puissance requise est importante. A contrario, sur un cycle de roulage où la vitesse est constante, l'hybridation ne présente pas d'intérêt ; elle peut même s'avérer pénalisante.

1.7 Seconde stratégie

La seconde stratégie de gestion de l'énergie est basée sur une minimisation instantanée de la consommation en carburant avec maintien de l'état de charge des supercondensateurs. Elle est dérivée de stratégies appliquées aux véhicules électriques hybrides parallèles à addition de couple – simple arbre [Johnson] [Thèse Paganelli].

Si l'on veut calculer la consommation d'un véhicule hybride, il faut tenir compte à la fois de la quantité de carburant et de la quantité d'énergie électrique consommées, avec le problème d'équivalence énergétique que cela sous entend. Pour comparer différentes stratégies de commande et estimer les consommations auxquelles elles conduisent sur un cycle de roulage donné, on fait généralement en sorte que l'état de charge final de l'organe auxiliaire de stockage de l'énergie (batteries, supercondensateurs...) soit égal à son état de charge initial. Ce qui signifie que l'énergie ayant produit le déplacement du véhicule ne provient finalement que du carburant ; à condition toutefois que, sur le cycle, la variation d'énergie potentielle du véhicule reste nulle.

1.7.1 Problème

On considère un cycle de roulage, de durée n . A chaque instant $i \in \{1 \dots n\}$, une puissance P_{GMP_i} demandée au niveau du bus continu, par l'onduleur alimentant le moteur électrique de la chaîne de traction, doit donc être fournie par les deux sources : GE à PAC et supercondensateurs [Candusso EVS18]. On a donc :

$$P_{GMP_i} = P_{GE \rightarrow PAC_i} + P_{supercapa_i} \quad (4.10)$$

Il s'agit de déterminer comment, à chaque instant i , peut s'effectuer la répartition de puissance entre les deux sources, en prenant bien sûr en considération toutes les limitations intervenant dans les différents organes de la source hybride (état de charge des supercondensateurs notamment). A chaque instant, le point de fonctionnement de la source hybride est défini par $P_{GE \rightarrow PAC_i}$.

Exemple

Si la puissance demandée par l'onduleur vaut 3 kW, on peut ainsi faire fournir :

- 1 kW par le GE à PAC et 2 kW par les supercondensateurs (si leur état de charge le permet), ou bien,
- 2 kW par le GE à PAC et 1 kW par les supercondensateurs, ou bien encore par exemple,
- 4 kW par le GE à PAC et -1 kW par les supercondensateurs

Dans le troisième cas, le GE à PAC fournit non seulement la puissance demandée par le GMP mais il recharge aussi les supercondensateurs.

L'objectif serait donc de trouver le vecteur $\{P_{GE \rightarrow PAC_1} \dots P_{GE \rightarrow PAC_n}\}$ aboutissant sur le cycle à la consommation minimale optimale de carburant D_{min_opt} . Celle-ci pouvant être exprimée par :

$$D_{min_opt} = \text{Min} (D_1 + \dots + D_n) \quad (4.11)$$

Où D_i est la consommation en hydrogène du GE à PAC à l'instant i .

Dans la réalité, le parcours n'est pas connu a priori. Par conséquent, on passe d'un problème d'optimisation global à un problème de minimisation locale ou instantanée. La consommation minimale, mais non optimale, D_{\min} sera alors donnée par :

$$D_{\min} = \text{Min} (D_1) + \dots + \text{Min} (D_n) \quad (4.12)$$

1.7.2 Introduction de la notion de consommation équivalente instantanée

On définit une consommation instantanée totale équivalente $Dequi_tot_i$ qui est la somme :

- de la consommation instantanée réelle en hydrogène du GE à PAC, D_i
- d'une consommation équivalente moyenne, $Dequi_me_i$.

$$Dequi_tot_i = D_i + Dequi_me_i \quad (4.13)$$

La consommation D en hydrogène du GE à PAC est calculée à partir du courant délivré par la PAC. La relation liant le courant et la puissance nette du GE à PAC étant connue, une consommation D est donc définie pour chaque puissance demandée au GE à PAC.

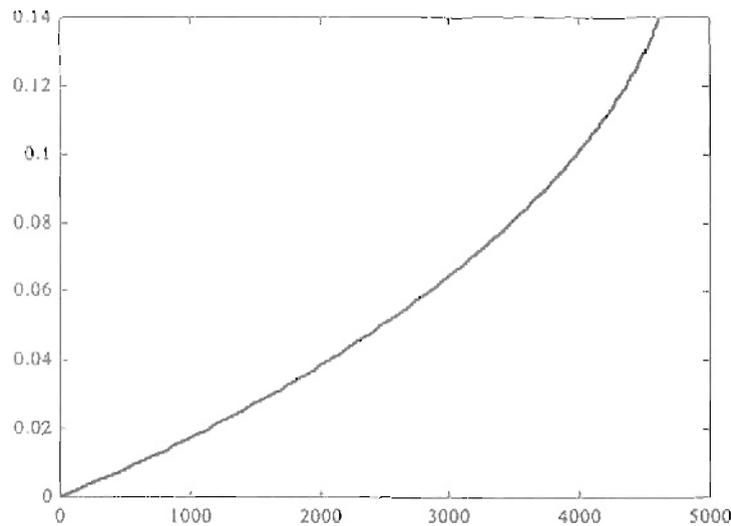


Figure 4.33 : débit réel d'hydrogène du GE à PAC [g/s] en fonction de la puissance nette [W] délivrée par le GE à PAC

Quant à la consommation équivalente moyenne $Dequi_me$, elle est calculée comme suit.

Un point de fonctionnement moyen est d'abord choisi pour le GE à PAC. Il est caractérisé par la puissance $P_{GE\grave{a}PAC_{moy}}$ qui peut être égale à la puissance moyenne délivrée par le GE à PAC sur un cycle de fonctionnement donné. Un rendement moyen constant de 0,9 est associé à la charge et décharge des supercondensateurs via le hacheur (par la suite, ce rendement pourrait être déterminé de façon plus précise).

$$\text{On a alors : } Dequi_me_i = D(P_{GE\grave{a}PAC_{moy}}) \times dt_{moy} / 0.9 \quad (4.14)$$

$$\text{Avec : } dt_{moy} = P_{supercapa_i} / P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} \quad (4.15)$$

Exemple 1

Durant une seconde, la puissance demandée par le GMP vaut 4 kW. Si, pendant cette période, le GE à PAC fournissait seul les 4 kW, il consommerait 0.1 g d'hydrogène. On choisit de répartir les 4kW entre le GE à PAC et les supercondensateurs de la façon suivante :

$$\begin{aligned} P_{GE\grave{a}PAC_i} &= 1.5 \text{ kW} & \Rightarrow D(P_{GE\grave{a}PAC_i}) &= D_i = 0.027 \text{ g/s} \\ P_{supercapa_i} &= 2.5 \text{ kW} \end{aligned}$$

Dans ce cas, on décharge donc les supercondensateurs. Comme on travaille à "bilan batterie nul", le GE à PAC devra leur fournir ultérieurement une énergie de 2.5 kJ. On fait l'hypothèse que, pour effectuer la recharge, le GE à PAC aura alors à travailler à la puissance :

$$P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} = 2 \text{ kW}$$

Pour restituer l'état de charge, cette puissance devra donc être délivrée pendant une durée :

$$dt_{moy} = P_{supercapa_i} / P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} = 2.5 / 2 = 1.25 \text{ s}$$

$$\text{Or, } D(P_{GE\grave{a}PAC_{moy}}) = 0.038 \text{ g/s}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc : } D_{equi_me_i} &= 0.038 \times 1.25 / 0.9 = 0.053 \text{ g/s} \\ D_{equi_tot_i} &= D_i + D_{equi_me_i} = 0.027 + 0.053 = 0.08 \text{ g/s} < 0.1 \text{ g/s} \end{aligned}$$

Ainsi, en différant la recharge des supercondensateurs par le GE à PAC et en permettant alors à celui-ci de fonctionner à un meilleur rendement, on consomme moins d'hydrogène.

Exemple 2

Pendant une seconde, la puissance demandée par le GMP vaut 0.5 kW. Si le GE à PAC fournissait seul les 0.5 kW, il consommerait seulement 0.0083 g d'hydrogène en fonctionnant quasiment à son rendement maximal. On choisit cependant de répartir les 0.5 kW entre le GE à PAC et les supercondensateurs de la façon suivante :

$$\begin{aligned} P_{GE\grave{a}PAC_i} &= 1.5 \text{ kW} & \Rightarrow D(P_{GE\grave{a}PAC_i}) &= D_i = 0.027 \text{ g/s} \\ P_{supercapa_i} &= -1 \text{ kW} \end{aligned}$$

Dans ce cas, on recharge donc les supercondensateurs. Comme on travaille à "bilan batterie nul", ces 1000 J peuvent être perçus comme une énergie que le GE à PAC n'aura pas à fournir ultérieurement, c'est-à-dire comme une économie de carburant potentielle.

On fait l'hypothèse que la source hybride aura à travailler ultérieurement à la puissance :

$$P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} = 2 \text{ kW}$$

Cette puissance pourra être délivrée par les supercondensateurs pendant la durée $|dt_{moy}|$ avec :

$$dt_{moy} = P_{supercapa_i} / P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} = -1 / 2 = -0.5 \text{ s}$$

Comme : $D(PGE \rightarrow PAC_{moy}) = 0.038 \text{ g/s}$ alors :

$$Dequi_me_i = 0.038 \times (-0.5) / 0.9 = -0.021 \text{ g/s}$$

$$Dequi_tot_i = D_i + Dequi_me_i = 0.027 - 0.021 = 0.006 \text{ g/s} < 0.0083 \text{ g/s}$$

Ainsi, on constate par cet exemple qu'en acceptant dans un premier temps de perdre un peu, en terme de consommation de carburant, on se retrouve finalement gagnant au total.

A chaque instant i , on envisage les différentes répartitions de puissance possibles entre les deux sources et on retient parmi elles celle qui conduit à la consommation instantanée totale équivalente $Dequi_tot$ la plus faible.

Cette stratégie a été implantée dans le logiciel Advisor, dix répartitions de la puissance étant examinées à chaque seconde (stratégie temps réel). Cette recherche de la répartition de puissance, au sein de la source hybride, conduisant à une consommation instantanée totale équivalente minimale pourrait également se faire d'abord "hors ligne" et être utilisée ensuite dans le modèle de la chaîne de traction sous forme d'une cartographie qui nous donnerait :

$$PGE \rightarrow PAC_i = f(PGMP_i, SOC_i) \tag{4.16}$$

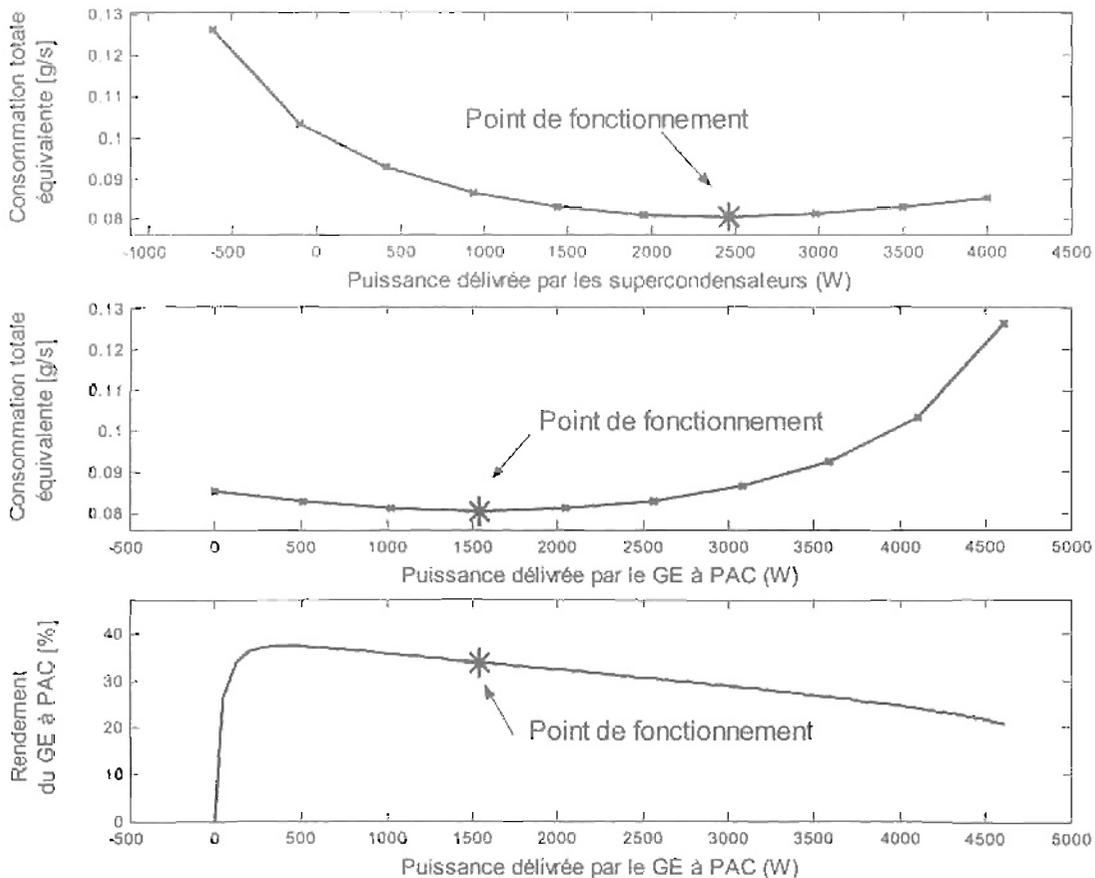


Figure 4.34 : exemple I de choix de la répartition de la puissance ($PGMP = 4000W$ et état de charge initial élevé des supercondensateurs)

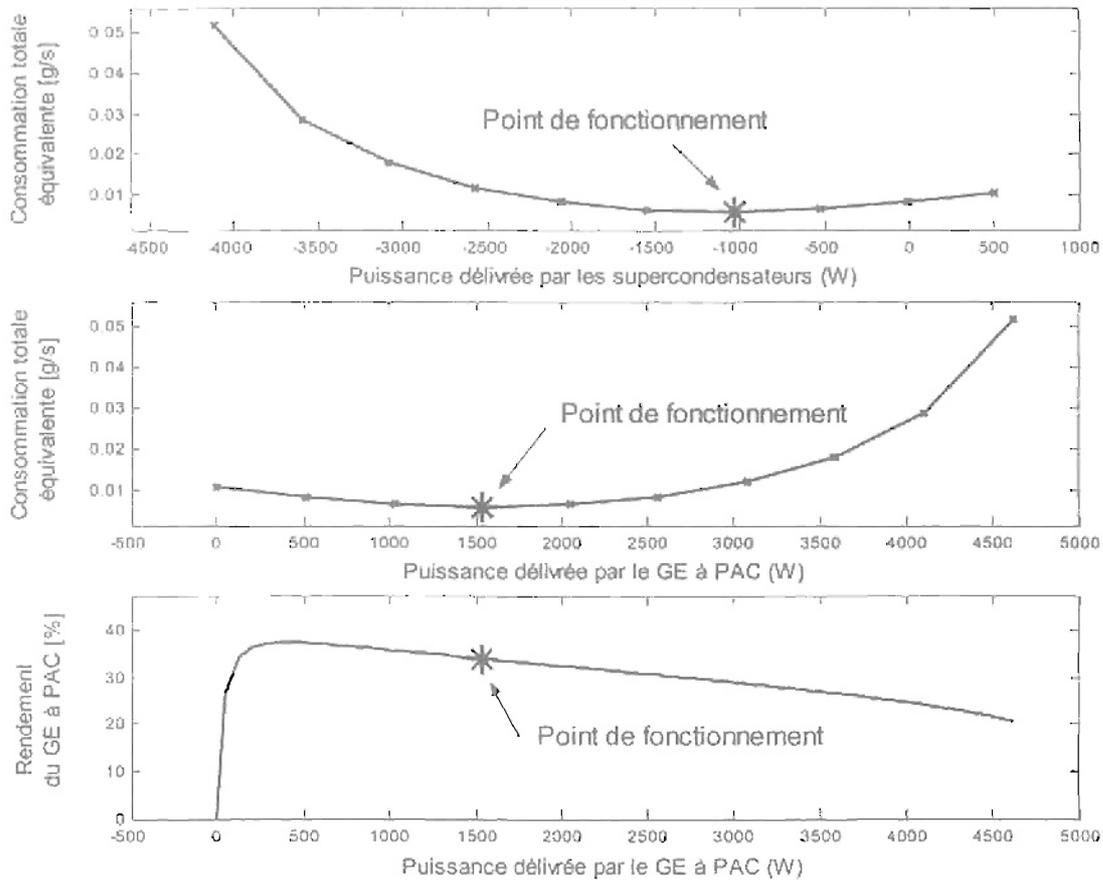


Figure 4.35 : exemple 2 de choix de la répartition de la puissance ($P_{GMP} = 500 \text{ W}$ et faible état de charge initial des supercondensateurs)

La stratégie a été mise en œuvre sur une succession de deux cycles urbains.

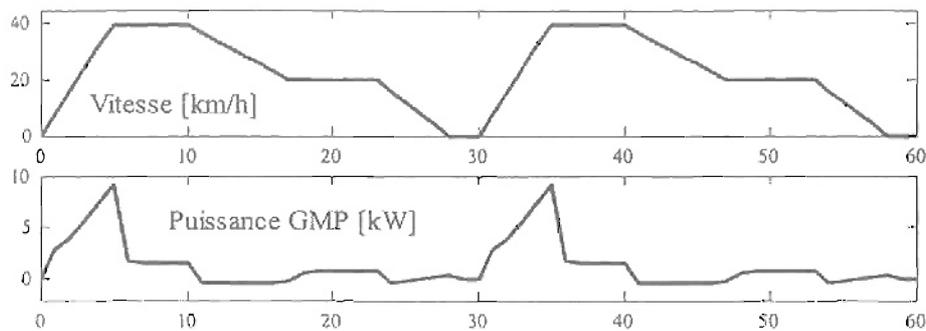


Figure 4.36 : profil de mission temps – vitesse et puissance demandée par le GMP

On a choisi de fixer : $P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} = 1.5 \text{ kW}$.

On constate que le GE à PAC fonctionne bien à puissance constante sur le profil de mission défini et que ce sont les supercondensateurs qui fournissent la dynamique de puissance.

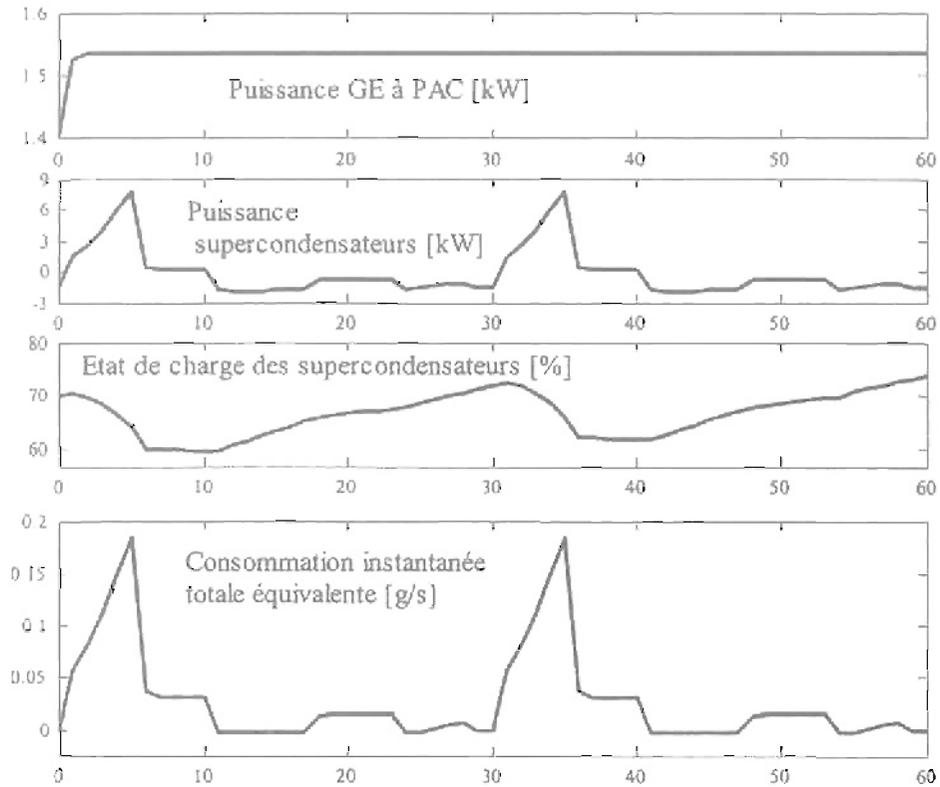


Figure 4.37 : stratégie appliquée à deux cycles urbains

1.7.3 Correction de l'état de charge

La répartition de la puissance qui a été faite entre le GE à PAC et les supercondensateurs aboutit à une minimisation de la consommation. Pour autant, la stratégie peut conduire, suivant le cycle de roulage, à une dérive de l'état de charge. C'est le cas si la valeur $P_{GE\grave{a}PAC_{moy}}$ n'est pas adaptée au cycle.

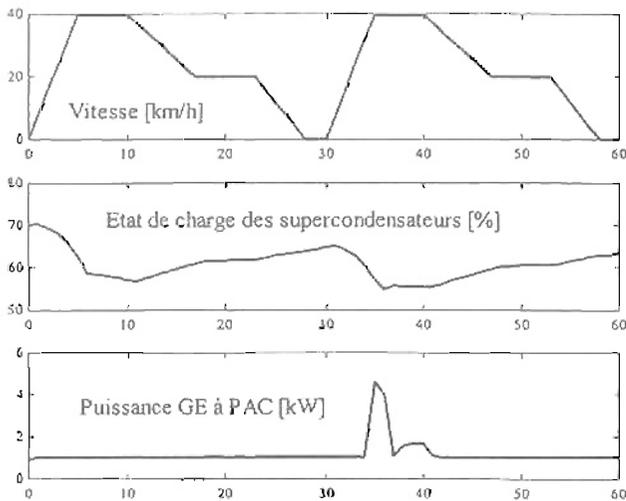


Figure 4.38 : dérive de l'état de charge vers le bas ($P_{GE\grave{a}PAC_{moy}}$ trop faible)

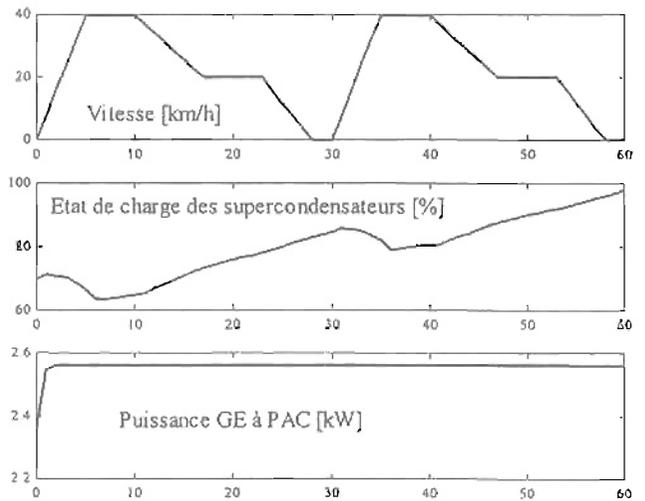


Figure 4.39 : dérive de l'état de charge vers le haut ($P_{GE\grave{a}PAC_{moy}}$ trop élevé)

La valeur $PGE \rightarrow PAC_{moy}$ ne caractérise en effet vraiment qu'un seul type de cycle et en l'utilisant, on présume en fait de la demande de puissance qui sera faite plus tard à la source hybride. La gestion de l'énergie risque de ne pas se faire correctement, en particulier dans des conditions réelles d'utilisation du véhicule où la demande future de puissance n'est pas connue à l'avance. Pour éviter ce phénomène de dérive et contrôler l'état de charge, plusieurs solutions peuvent être envisagées.

- On adapte la valeur de $PGE \rightarrow PAC_{moy}$ en temps réel suivant le cycle de roulage. Cette valeur peut être calculée à chaque instant en effectuant la moyenne de $PGMP$, puissance demandée par l'onduleur, sur les x derniers instants écoulés. Cette moyenne permettant de caractériser le type de cycle de roulage.

- Un coefficient de régulation $RSOC$ peut être introduit dans le calcul du débit équivalent total.

$$Dequi_tot_i = D_i + RSOC \times Dequi_me_i \tag{4.17}$$

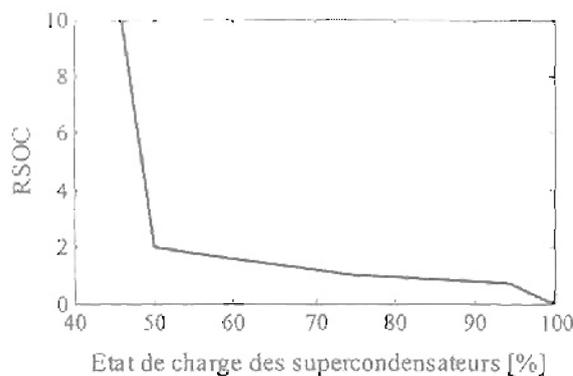


Figure 4.40 : le coefficient de régulation $RSOC$

Aux états de charge importants, ce coefficient est inférieur à un et rend l'utilisation ultérieure des supercondensateurs moins onéreuse en terme de coût énergétique. Aux états de charge faibles, la valeur de $RSOC$ augmente, rendant l'utilisation des supercondensateurs moins intéressante.

- A l'instar de ce qui a été fait dans la première stratégie, on fait en sorte de maintenir un certain état de charge des supercondensateurs de manière à ce que le véhicule puisse, le plus souvent possible, être en mesure de soutenir une éventuelle accélération franche. Le $GE \rightarrow PAC$ délivre la puissance fixée par la stratégie de minimisation de la consommation, plus une puissance additionnelle (positive ou négative) destinée à maintenir un état de charge des supercondensateurs proche de 75 %. Cette puissance additionnelle est alors déterminée comme dans la première stratégie :

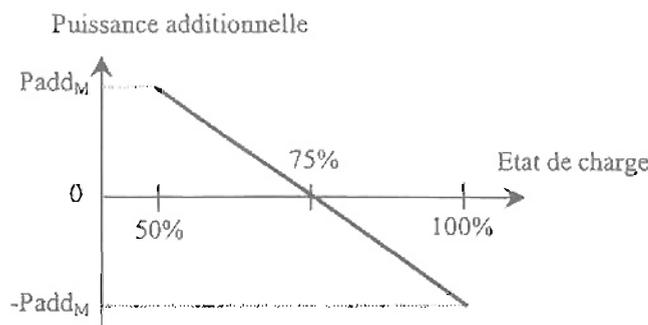


Figure 4.41 : calcul (linéaire) de la puissance additionnelle

Lorsque l'état de charge des supercondensateurs vaut 75 %, le GE à PAC ne fournit de la puissance qu'au GMP. Cette correction de l'état de charge a bien sûr une incidence négative sur la consommation mais en contrepartie, le véhicule est plus souvent en mesure de répondre aux attentes du conducteur (accélération franche par exemple).

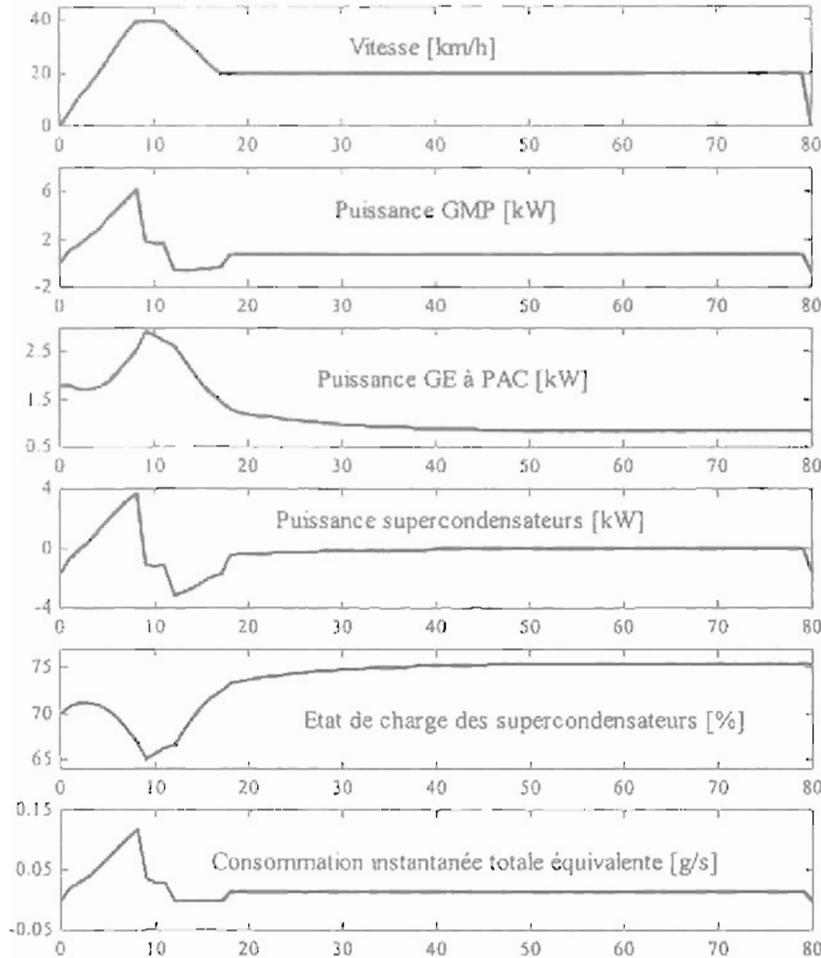


Figure 4.42 : simulation sur cycle avec plage à vitesse constante
 $P_{addM} = 5 \text{ kW}$ et $P_{GE\grave{a}PAC_{moy}} = 1 \text{ kW}$

La puissance additionnelle varie linéairement en fonction de l'état de charge. Sur la plage à vitesse constante, l'état de charge tend vers 75 %.

La puissance additionnelle peut être également déterminée de façon non linéaire par rapport à l'état de charge :

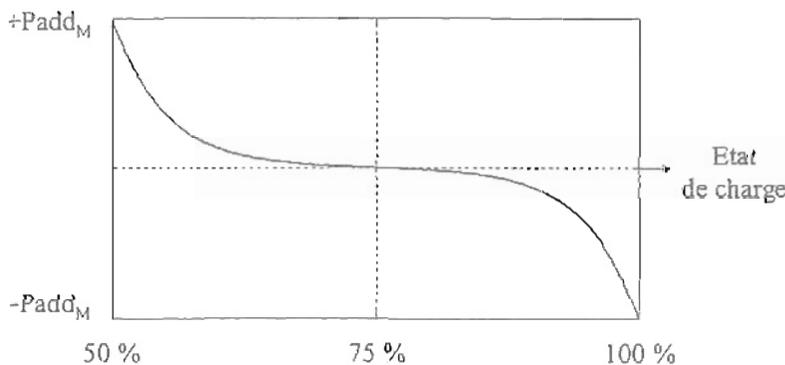


Figure 4.43 : calcul non linéaire de la puissance additionnelle

La fonction choisie est relativement plate autour de l'état de charge correspondant à la consigne (75 %), ce qui permet de garder une répartition de puissance proche de l'idéale, définie par la stratégie de minimisation de la consommation. On fait ainsi fonctionner au mieux les deux sources d'énergie tant que l'état de charge des supercondensateurs est proche de 75 %. Lorsque l'état de charge des supercondensateurs approche les limites inférieure (50 %) et supérieure (100 %), la puissance additionnelle devient nettement plus importante. On s'éloigne alors de la distribution idéale des puissances initialement définie.

1.7.4 Evolutions possibles de la loi de gestion de l'énergie

Si la réduction de la consommation est de loin le principal objectif de l'optimisation, il est possible de prendre également en compte d'autres critères comme ceux liés au confort de conduite ou à la fiabilité de la pile (caractérisée par sa température de fonctionnement T , par le degré d'humidification de la membrane λ). La fonction objectif f à optimiser peut alors s'exprimer sous la forme :

$$f = \frac{\alpha \text{Dequi_tot}_i + \beta |T_{\text{ref}} - T_i| + \gamma |\lambda_{\text{ref}} - \lambda_i|}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (4.18)$$

où α , β , et γ sont des coefficients de pondération permettant de tenir compte de l'importance relative des différents critères. T_{ref} et λ_{ref} sont les consignes de température et de charge en eau dans la membrane.

1.8 Conclusion et perspectives

Les lois de gestion de l'énergie se basent souvent sur l'observation de quelques grandeurs (essentiellement l'état de charge du dispositif de stockage tampon de l'énergie et la puissance demandée par le GMP). Les futurs développements de ces lois passent par l'utilisation d'un nombre de plus en plus élevé de paramètres d'entrée. Les lois logiques des stratégies issues d'approches heuristiques risquent alors de devenir vite complexes à mettre en œuvre. Une stratégie adaptative multicritère constitue sans doute une bonne solution à ce problème.

La seconde difficulté, rencontrée dans la définition d'une stratégie de gestion de l'énergie, réside dans le fait que le paramétrage s'avère toujours être très dépendant du profil de mission, rarement connu a priori. Une solution consiste à développer des systèmes de reconnaissance de cycles, basés sur l'observation de paramètres comme la vitesse, ainsi que des stratégies de gestion capables de prendre en compte les nouvelles informations. A terme, l'utilisation d'un dispositif comparable au GPS, permettant de localiser le véhicule (zone urbaine, autoroute) et de prédire son parcours futur, devrait voir le jour. Ce serait aussi une solution technique qui permettrait de faire respecter les limites de vitesse....

2 Simulations avec modèles dynamiques pour la source d'énergie

Nous présentons maintenant un outil destiné à la simulation de chaînes de traction électriques à source hybride GE à PAC – éléments de stockage temporaire de l'énergie, qui utilise des modèles de connaissance dynamique pour les sources d'énergie [Candusso C'VELEC]. Seule la première stratégie de gestion de l'énergie est mise en œuvre.

2.1 Description du véhicule

Le type de véhicule étudié dans cette partie ne correspond plus à celui auquel nous nous sommes intéressés jusqu'à présent ; il correspond à une automobile appartenant à une catégorie de type « petite citadine ». Ce changement effectué dans le gabarit du véhicule étudié nous permet d'utiliser directement le modèle du GE à PAC développé par le CEA, sans avoir à redimensionner tous les organes de ce dernier. La masse du véhicule électrique simulé ici est fixée à une tonne.

2.1.1 Architecture de la chaîne de traction

La chaîne de traction se compose d'un groupe motopulseur (moteur électrique associé à son convertisseur) et d'une source hybride. La source hybride se compose :

- d'un GE à PAC ; la puissance brute du stack est de l'ordre de 30 kW,
- d'un élément tampon de stockage d'énergie pouvant fournir environ 5 kW pendant une dizaine de secondes,
- de hacheurs permettant le contrôle de la tension du bus continu.

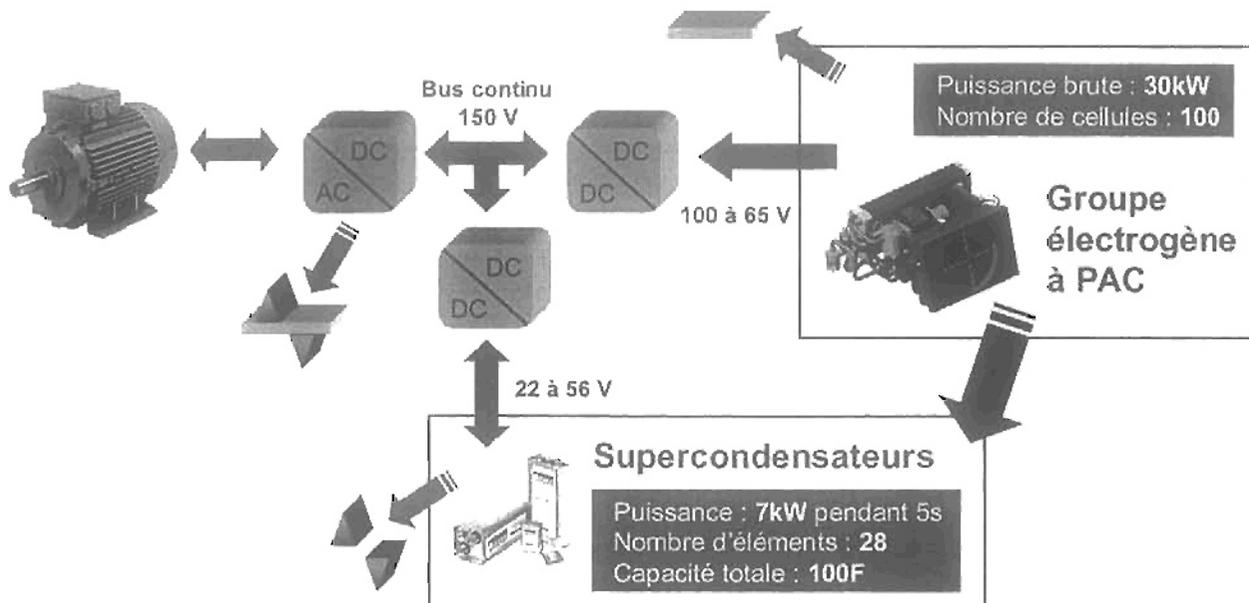


Figure 4.44 : architecture électrique de la chaîne de traction

Le convertisseur permettant d'élever la tension de la PAC est un hacheur parallèle. Le convertisseur servant d'interface entre le module de supercondensateurs et le bus continu est un hacheur élévateur réversible en courant.

2.1.2 Description générale du GE à PAC

Le groupe électrogène est bâti autour d'une pile ayant une puissance maximale de 30 kW et comportant une centaine de cellules. L'alimentation de la pile en réactifs se fait par des plaques distributrices à poreux (et non par des plaques à canaux). L'humidification et le refroidissement de la pile sont effectués simultanément par une injection d'eau liquide dans le circuit d'air en entrée de pile. Le système est conçu pour fonctionner à basse pression (autour de 1.5 bars). Les pressions à la cathode et à l'anode doivent demeurer sensiblement constantes. La figure ci-dessous représente le schéma fonctionnel du groupe électrogène simulé. On retrouve la pile avec son circuit d'air côté cathode et son circuit d'hydrogène côté anode. A ces deux circuits s'ajoute celui destiné à la circulation de l'eau [Schott Belfort].

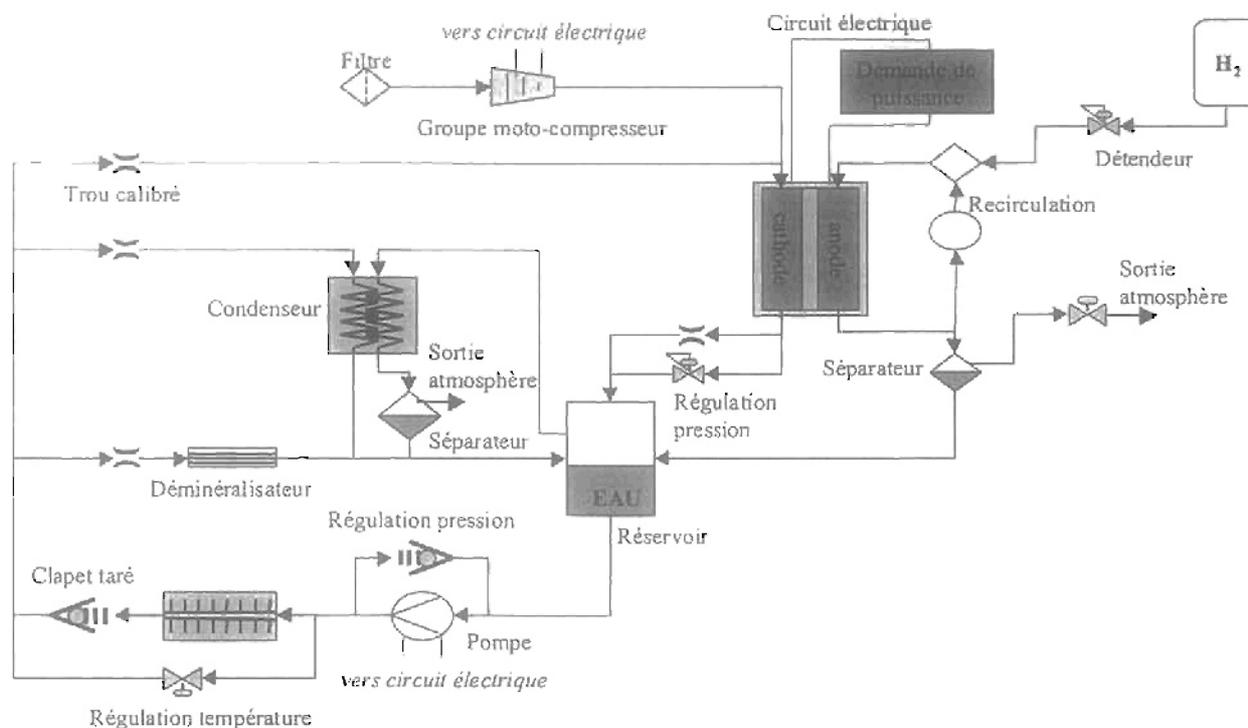


Figure 4.45 : schéma fonctionnel du groupe électrogène développé par le CEA [Schott Belfort]

Le circuit d'air

L'air ambiant est filtré puis comprimé. Le débit d'air entrant à la cathode est régulé en boucle ouverte par une consigne de vitesse donnée au compresseur en fonction du courant délivré par la pile et d'une stœchiométrie fixée. La pression dans le compartiment cathodique est régulée par un dispositif mécanique assimilable à une soupape. Cette dernière s'ouvre quand la pression de l'air passe au-dessus d'un seuil donné. Dans le compartiment cathode, l'air se charge en vapeur et se mélange à l'eau liquide du circuit de refroidissement et d'humidification.

Le circuit d'hydrogène

L'hydrogène est stocké dans un réservoir sous forme gazeuse. Un détendeur permet de fixer la pression en entrée du compartiment anode de la pile. Le débit d'hydrogène entrant à l'anode est déterminé par la consommation de la pile et par le débit de purge. On travaille en sortie

fermée avec des purges ponctuelles permettant d'évacuer l'eau. Celle-ci est récupérée par un séparateur.

Le circuit d'eau

L'eau est récupérée aux sorties d'anode et de cathode. Elle sert à humidifier la pile et à la refroidir. La chaleur est évacuée vers l'extérieur grâce à un radiateur. Le circuit d'eau permet également de condenser la vapeur d'eau en sortie cathode. Une pompe fonctionnant à débit constant fait circuler l'eau dans le circuit. L'eau est répartie dans le circuit par les trous calibrés. La pression dans le circuit d'eau (1.2 bars) est régulée par un clapet taré qui court-circuite la pompe. La température est régulée en un seul endroit, par un dispositif mécanique : suivant la température de l'eau en sortie du radiateur, une vanne de régulation augmente ou diminue le débit d'eau qui passe par le bypass du radiateur. Le bypass se ferme à partir d'une température de 50 °C.

Dans ce type de groupe électrogène, les phénomènes thermiques et hydrauliques sont fortement couplés. Quant à la dynamique du groupe électrogène, elle est essentiellement limitée par le compresseur.

Le rendement du GE à PAC est maximal pour les fonctionnements à charge partielle. Aux très faibles charges, la consommation des auxiliaires fait baisser fortement le rendement.

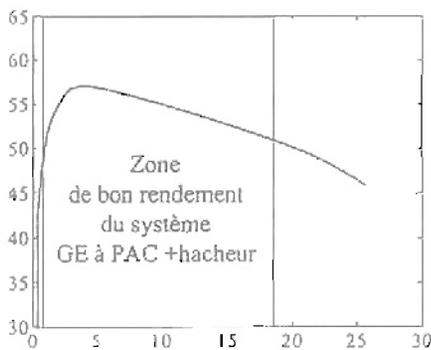


Figure 4.46 : Allure en statique du rendement du système [%] GE à PAC + hacheur en fonction de la puissance brute [kW]

2.1.3 Description du dispositif tampon de stockage de l'énergie

Un module de 28 supercondensateurs (module Epcos 56 V – 100 F) est utilisé [EPCOS].

2.2 Modélisation de la chaîne

2.2.1 Description du modèle global

Le modèle du système véhicule, implanté sous Simulink, est construit suivant une approche de type 'forward-facing' ou 'downstream' : le conducteur demande à la chaîne de traction de fournir un couple qui permette au véhicule de suivre un profil de mission donné. La consigne de vitesse peut ne pas être atteinte quand la chaîne de traction n'est pas en mesure de délivrer une puissance suffisante. Dans ce cas, la nouvelle vitesse, réellement atteinte, est recalculée.

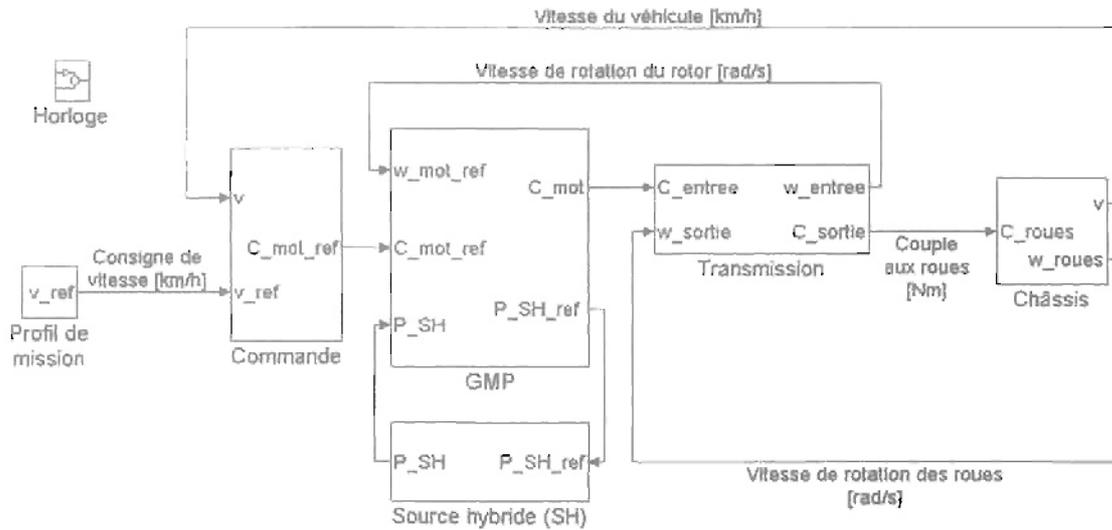


Figure 4.47 : niveau 1 du modèle de la chaîne de traction, développé sous Matlab-Simulink

Le bloc *Commande* correspond aux pédales d'accélération et de frein. La consigne de couple moteur est donnée par un correcteur de type proportionnel.

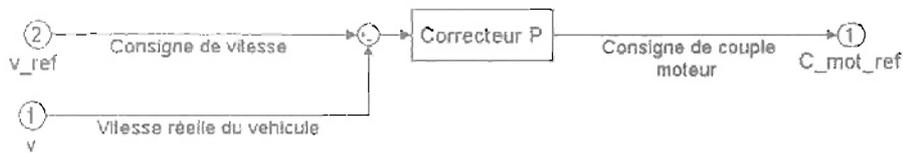


Figure 4.48 : niveau 1 du modèle de la commande (bloc *Commande*)

La tension du bus continu (150 V) est prise constante pour éviter l'ajout d'une boucle de régulation de tension qui aurait pour effet de ralentir la simulation.

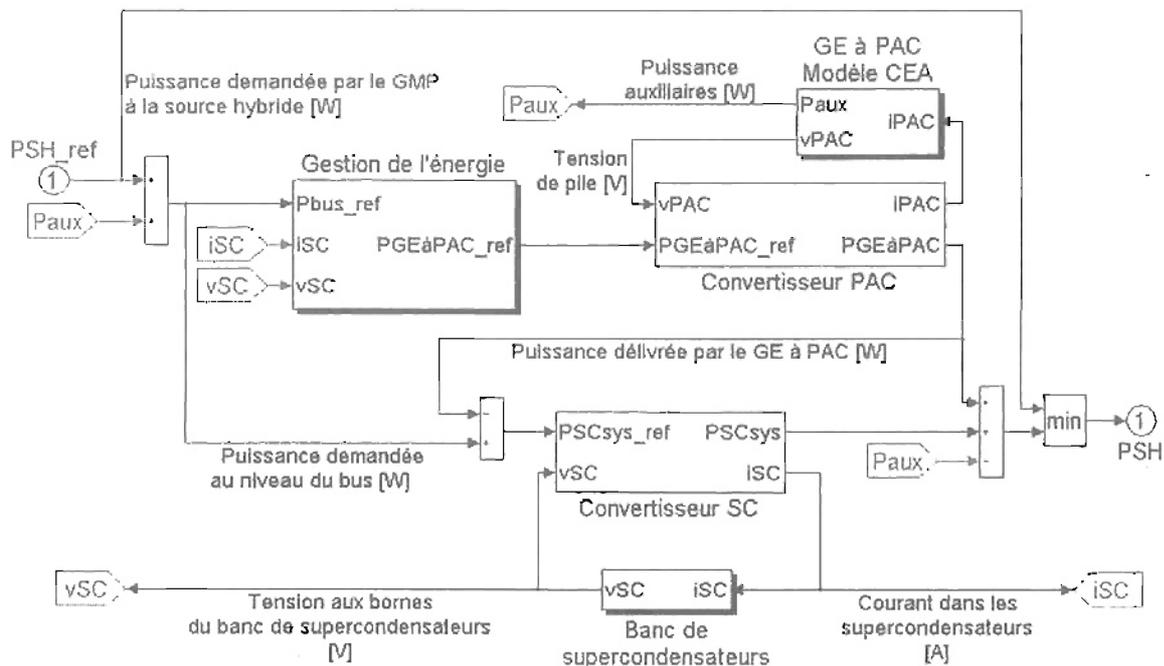


Figure 4.49 : niveau 1 du modèle de la source hybride - bloc *Source hybride SH*

A l'intérieur du bloc *Gestion de l'énergie* est définie la stratégie qui permet de répartir la demande de puissance entre le GE à PAC et le banc de supercondensateurs.

En phase de freinage, les supercondensateurs peuvent ne pas être en mesure de récupérer toute l'énergie renvoyée par le GMP (état de charge trop élevé, limite de courant dans les supercondensateurs atteinte). Dans ce cas, le surplus d'énergie est dissipé sous forme de chaleur.

Les modèles utilisés pour chacun des sous-systèmes de la chaîne de traction sont les suivants.

2.2.2 Modèle du GE à PAC développé par le CEA

Les phénomènes hydrauliques, thermiques, électrochimiques, mécaniques et électriques sont modélisés en dynamique. Ce travail de modélisation multiphysique a été réalisé en recourant à la théorie des bondgraphs. Celle-ci permet notamment de résoudre des problèmes de causalité dus au grand nombre de variables utilisées et à la diversité des domaines physiques d'études auxquels elles appartiennent.

Le modèle de pile utilisé correspond à celui développé par J.P. Poirot-Crouvezier dans sa thèse [Soutenance thèse Poirot] [Baurens Poirot C'VELEC]. Toutes les fonctions essentielles du groupe électrogène ont été représentées : l'humidification de la pile, la régulation de la pression de pile, la régulation de la pression du circuit d'eau, la régulation de la température de l'eau, la récupération de l'eau en sortie de cathode et d'anode, l'alimentation électrique de la pompe et du compresseur [Schott Belfort].

2.2.3 Modèle du banc de supercondensateur

Pour les supercondensateurs, un modèle à deux étages RC est utilisé. Ce modèle a été décrit à la fin du chapitre 3. La valeur de la capacité $C1$ est indexée sur la tension.

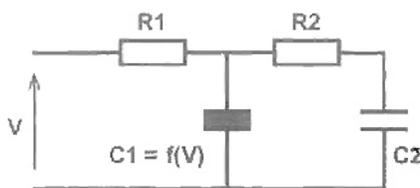


Figure 4.50 : modèle utilisé pour le supercondensateur

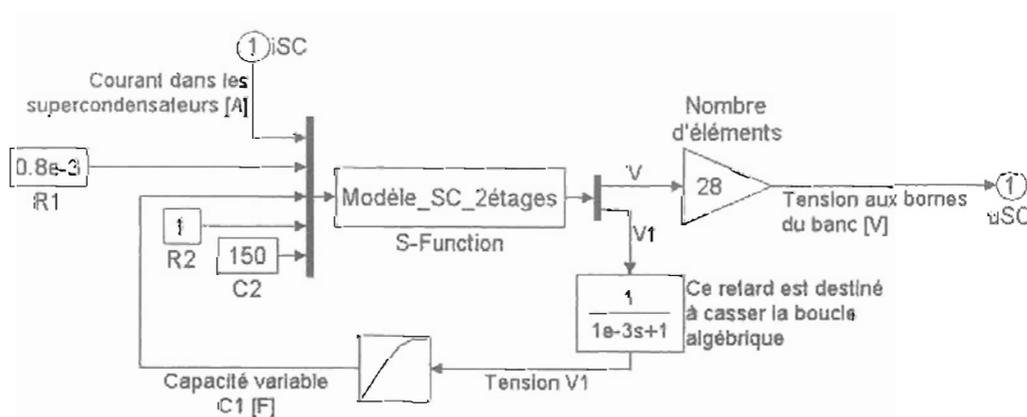


Figure 4.51 : niveau 1 du modèle de supercondensateur

Les équations d'état du modèle, exprimées dans le bloc *Modèle_SC_2étages (S-Function)*, ont été données dans le chapitre 3.

2.2.4 Modèle des convertisseurs

Les convertisseurs ont été modélisés par un gain en faisant intervenir l'évaluation des pertes dans les composants actifs (IGBT) et passifs (L,R). Une modélisation du comportement thermique des interrupteurs permet de calculer leurs températures. Les équations du modèle ont été données dans les annexes du chapitre 3. Différentes limitations de courant, de tension ont été introduites de façon à ce que les différents organes (supercondensateurs, PAC, convertisseurs) aient des points de fonctionnement réalistes. Ainsi, dans le modèle du convertisseur associé aux supercondensateurs, deux boucles de régulation permettent de respecter les plages de fonctionnement en tension (22 - 56 V) et en courant (0 - 100 A) du banc.

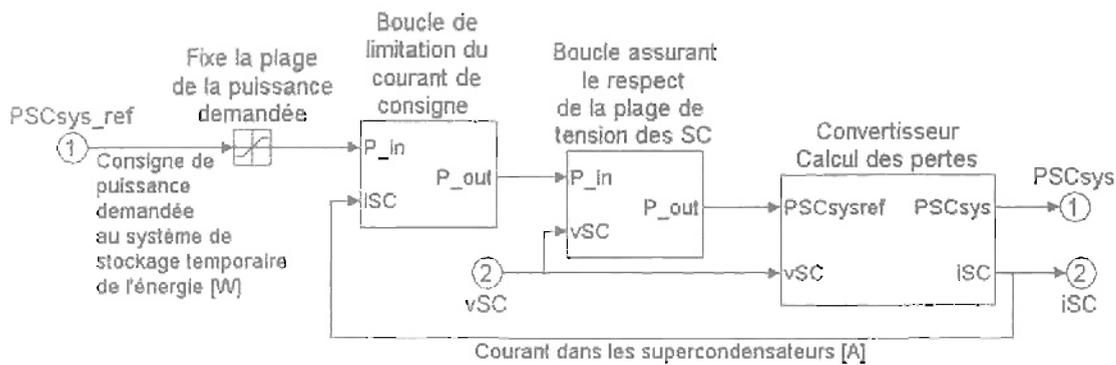


Figure 4.52 : niveau 1 du modèle du convertisseur assurant l'interface entre le bus continu et la banc de supercondensateurs (bloc *convertisseur SC*)

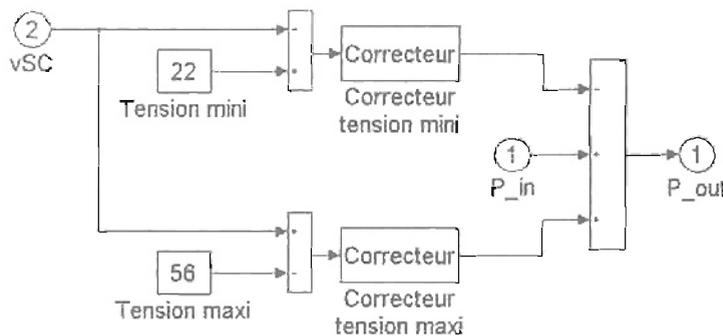


Figure 4.53 : boucle assurant le respect de la plage de tension des supercondensateurs (niveau 2 du bloc *convertisseur SC*)

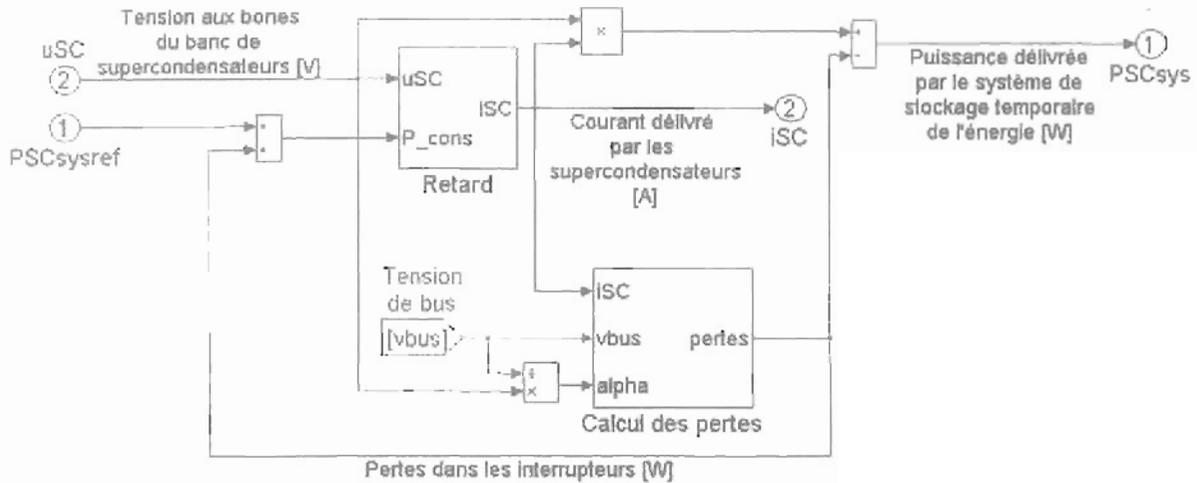


Figure 4.54 : niveau 2 du modèle du convertisseur assurant l'interface entre le bus continu et le banc de supercondensateurs (bloc *convertisseur SC*)

Le modèle du convertisseur situé entre le bus continu et la pile à combustible est analogue à celui du convertisseur associé au banc de supercondensateurs.

2.2.5 Modèle du groupe motopropulseur

Un modèle quasi-statique construit à partir d'une cartographie de moteur a été utilisé pour le GMP. La limitation du courant dans la machine est prise en compte. L'inertie du moteur est ramenée sur l'axe des roues, au sein du sous-système *Châssis*. Un modèle dynamique de machine à courant continu ou de moteur DC brushless peut éventuellement être substitué au modèle quasi-statique.

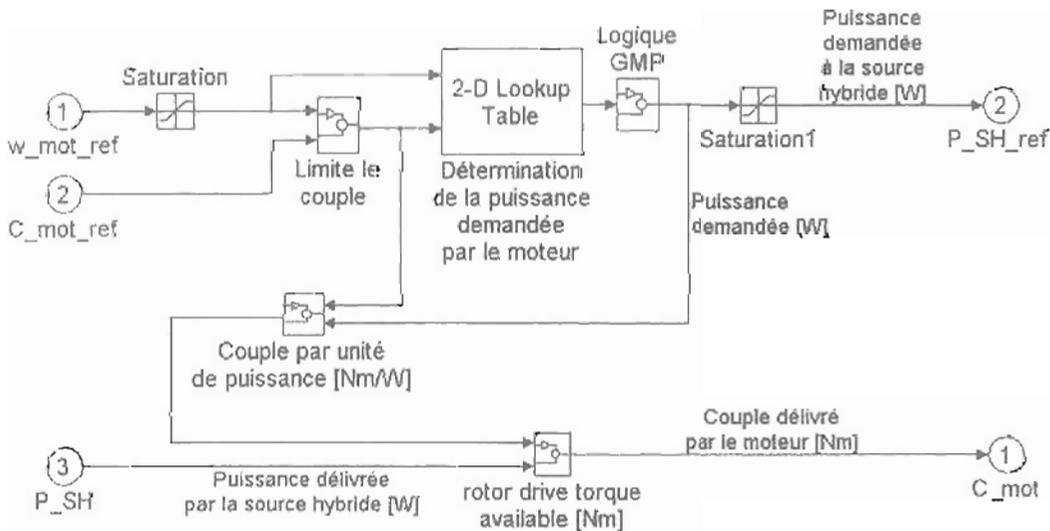


Figure 4.55 : niveau 1 du modèle de groupe motopropulseur (modèle quasi-statique)

Le modèle quasi-statique du GMP est dérivé de celui qui est proposé dans le logiciel Advisor.

2.2.6 Modèle de la transmission

La transmission est modélisée par un rapport de réduction et un rendement.

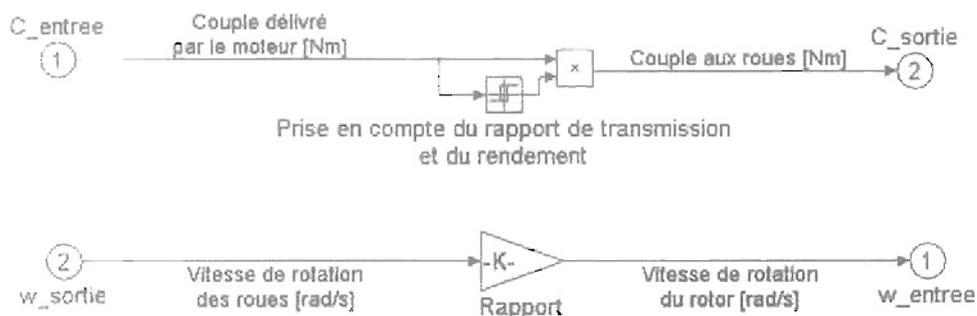


Figure 4.56 : niveau 1 du modèle de la transmission

2.2.7 Modèle du châssis

Le véhicule est représenté comme une charge à entraîner. Le comportement routier (effets de la suspension, forces latérales...) n'est pas étudié : seuls les phénomènes longitudinaux interviennent dans les résultats de simulation.

Dans le sous-système *châssis*, les forces et frottements (dus au roulement, à la résistance de l'air, aux pentes éventuelles) qui s'exercent sur le véhicule sont pris en compte dans l'écriture de la relation fondamentale de la dynamique.

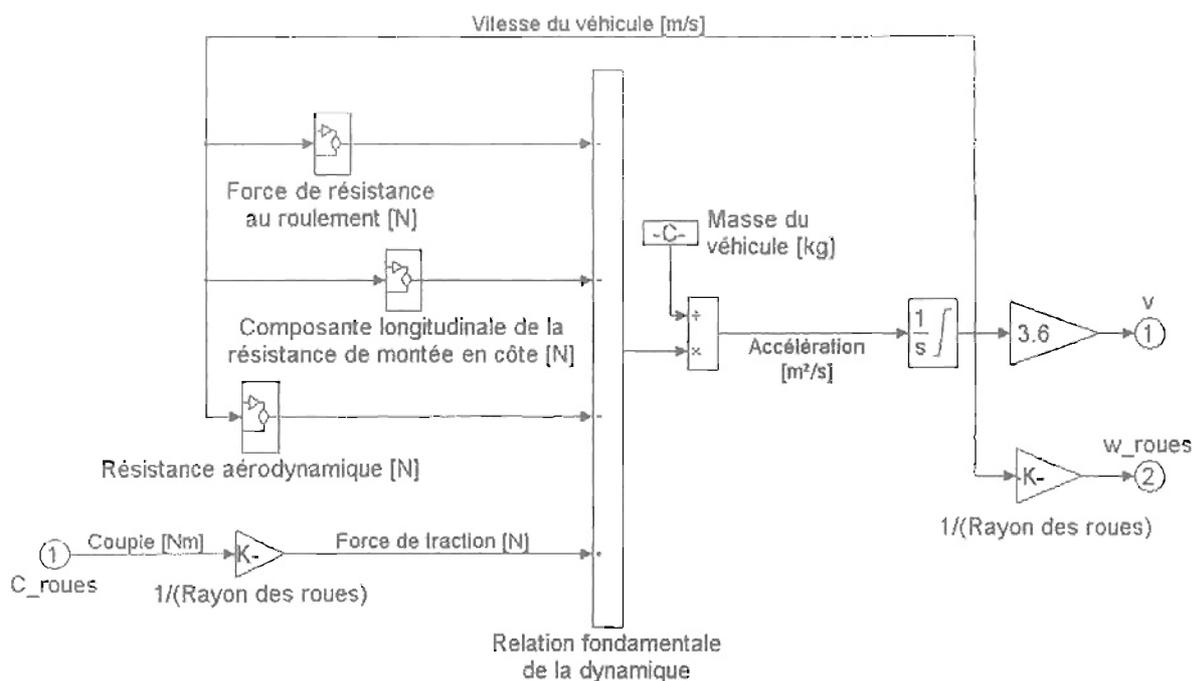


Figure 4.57 : niveau 1 du modèle de châssis

Les différents blocs Simulink de la figure ci-dessus traduisent la relation fondamentale de la dynamique.

2.3 Résultats sur un profil de mission donné

Une simulation de la chaîne de traction a été réalisée sur un cycle de roulage d'une durée de 330 s, correspondant à un parcours de type périurbain.

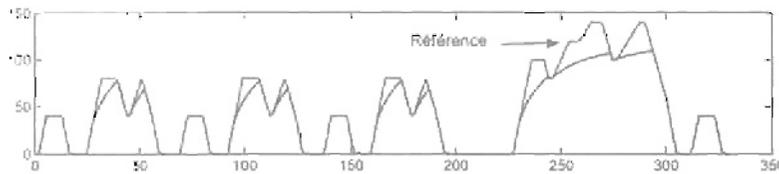


Figure 4.58 :
Vitesse du véhicule
[km/h]

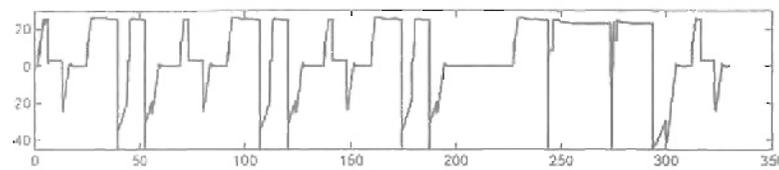


Figure 4.59 :
puissance GMP
[kW]

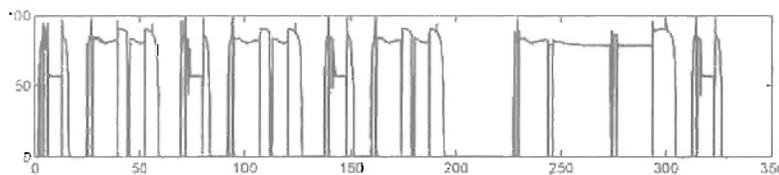


Figure 4.60 :
rendement GMP
[%]

Le véhicule n'est pas toujours en mesure de suivre le profil de mission servant de référence. La vitesse réellement atteinte par l'automobile est donc recalculée. La simulation permet de trouver les points de fonctionnement couple - vitesse du groupe motopropulseur.

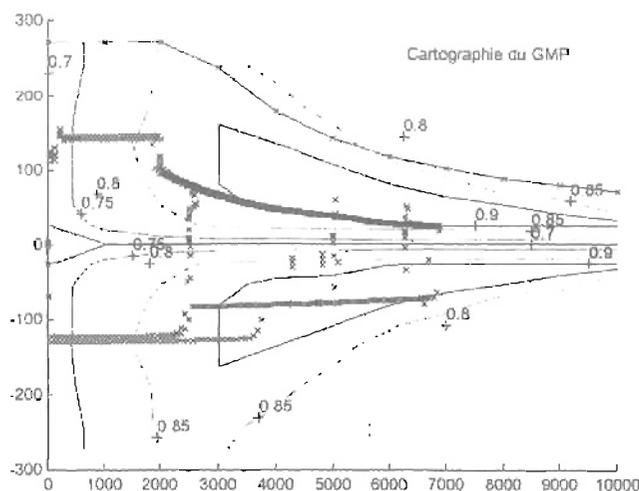


Figure 4.61 : lieux des points
de fonctionnement du GMP
sur le cycle
dans le plan couple [Nm],
vitesse [tr/min]

La stratégie de gestion de l'énergie mise en œuvre permet de répartir la demande de puissance entre le GE à PAC et les supercondensateurs [Candusso Belfort]. Elle consiste d'une part à faire fonctionner, autant que possible, le GE à PAC à charge partielle, dans une gamme de puissance correspondant à un bon rendement. D'autre part, il est fait en sorte qu'un état de charge des supercondensateurs soit maintenu à une valeur proche de 75 %. Le GE à PAC fournit constamment de la puissance et la stratégie de gestion de l'énergie empêche le GE à PAC de fonctionner à faible charge (c'est-à-dire en dessous de 1 kW), sauf au démarrage.

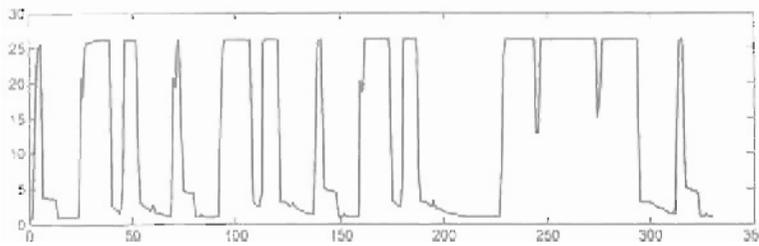


Figure 4.62 : puissance brute délivrée par la PAC [kW]

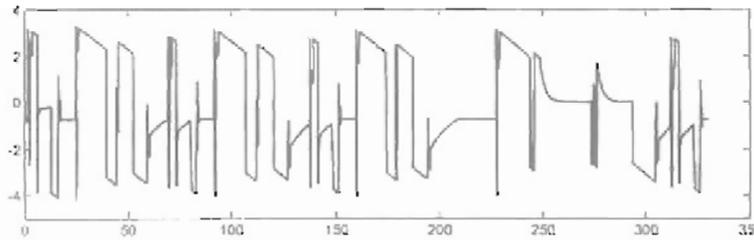


Figure 4.63 : puissance délivrée par le banc de supercondensateurs [kW]

Les supercondensateurs prennent en charge une partie des transitoires de la demande de puissance exprimée par le GMP. Néanmoins, compte tenu de la taille relativement réduite du banc de supercondensateurs et également de la limite en courant des supercondensateurs, fixée ici à 100 A sans doute de manière un peu restrictive, le GE à PAC doit continuer à fournir une dynamique de puissance relativement importante. Il apparaît clairement que, dans le véhicule envisagé ici, le GE à PAC constitue la source de puissance principale et ne fonctionne pas à puissance constante, selon un mode de fonctionnement type prolongateur d'autonomie. La pile à combustible demeure soumise à des gradients de courant importants.

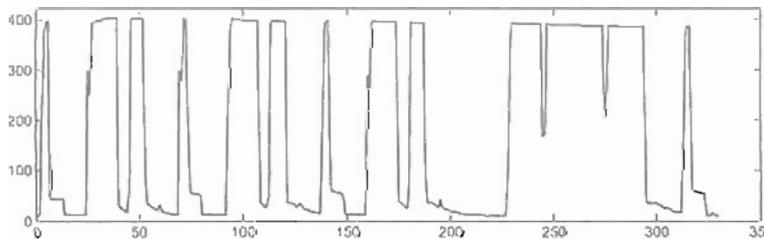


Figure 4.64 : courant PAC [A]

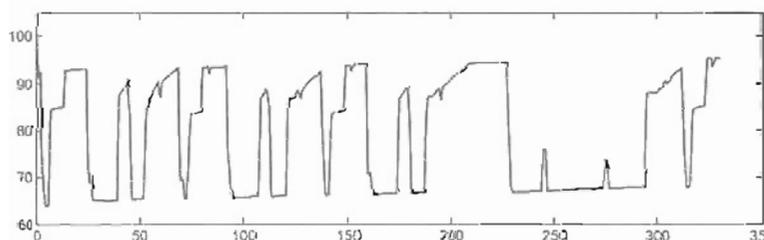


Figure 4.65 : tension PAC [V]

L'évolution de la pression à la cathode (coté air) a été reportée sur la figure suivante. Initialement, au début du cycle, le compartiment cathodique se trouve à la pression atmosphérique. Le débit d'air est régulé en boucle ouverte en fonction du courant soutiré à la pile et d'une stoechiométrie fixée ; les petits pics de pression observés sur la figure ci-dessous correspondent aux sollicitations de la pile en courant.

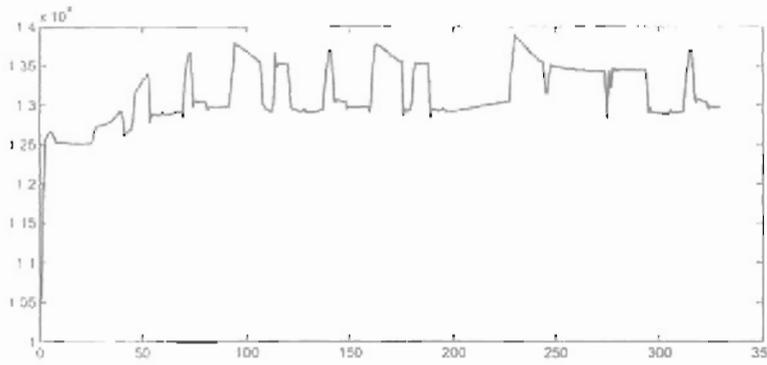


Figure 4.66 :
pression moyenne
à la cathode
[Pa]

On observe sur la figure ci-dessous la montée en température de la pile au cours du temps. Le régime permanent n'est atteint qu'après plusieurs cycles de fonctionnement. Le rendement en tension de la pile et le rendement global du GE à PAC aura donc tendance à croître globalement à mesure que de la distance est parcourue.

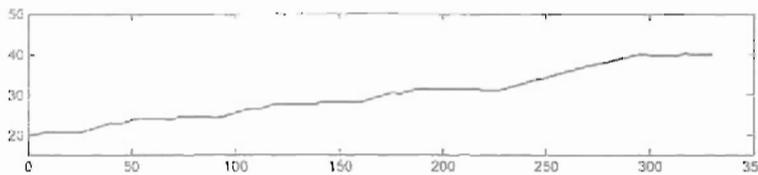


Figure 4.67 :
température moyenne
de pile [°C]

Sur les figures suivantes apparaissent les évolutions du rendement du convertisseur DC-DC associé à la pile à combustible, du rendement global du GE à PAC. Le calcul de ce dernier a été mené de manière analogue à celui qui a été présenté dans le chapitre 1.

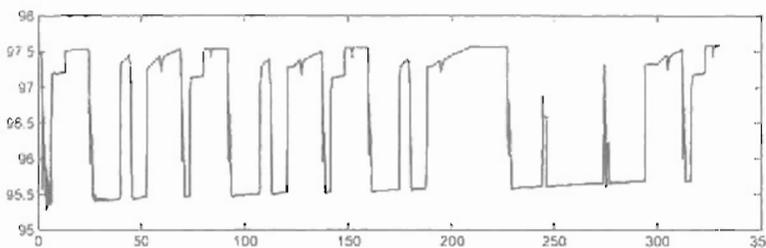


Figure 4.68 :
rendement du hacheur
lié à la PAC
[%]

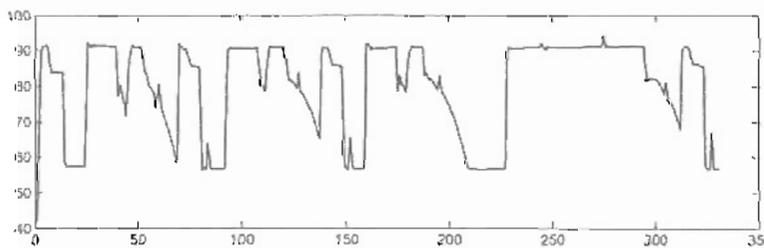


Figure 4.69 :
quotient [%] :

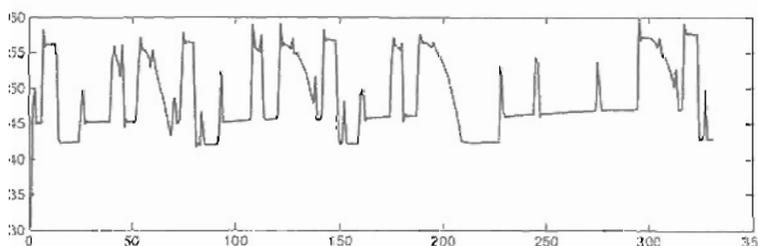
$$\frac{\text{Puissance nette GE à PAC}}{\text{Puissance brute PAC}}$$


Figure 4.70 :
rendement du GE à PAC
(hacheur compris)
[%]

Les points de fonctionnement du GE à PAC, atteints au cours du cycle de roulage, ont été reportés dans un plan courant - tension, laissant apparaître, de manière discrète, la courbe de polarisation dynamique de la pile. Une courbe moyenne de polarisation (traits pointillés) a été tracée. Les points de fonctionnement du GE à PAC ont également été reportés dans un plan puissance - rendement, laissant alors apparaître, de manière discrète, la courbe de rendement dynamique du GE à PAC. Une courbe moyenne de rendement (traits pointillés) a été tracée sur le diagramme. Comme on le constate, pour une même puissance délivrée, différents points de fonctionnement ont pu être atteints ; les points correspondant à des bons rendements ont été atteints en fin de parcours, quand la température de la pile s'est élevée.

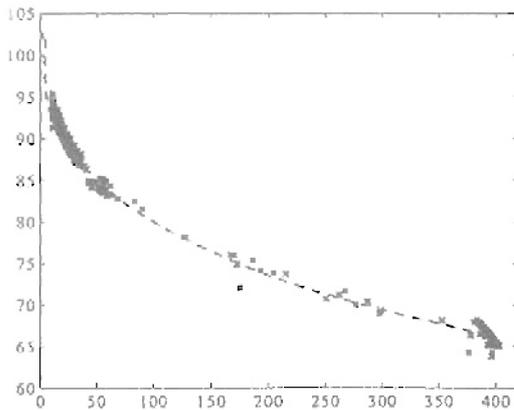


Figure 4.71 : courbe de polarisation dynamique
Tension [V] en fonction du courant [A]
Points de fonctionnement de la PAC

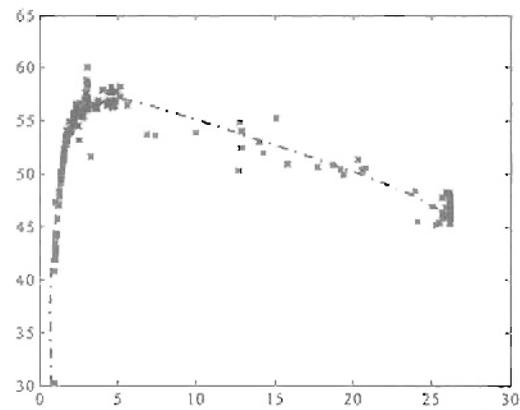


Figure 4.72 : rendement du système [%]
GE à PAC + hacheur
en fonction de la puissance brute [kW]

On constate, sur la figure ci-dessus, que le choix des paramètres relatifs à la stratégie de gestion de l'énergie pourrait être optimisé, de façon à ce que l'ensemble constitué du GE à PAC et de son convertisseur électrique ne fonctionne que pour des charges supérieures à 2 ou 3 kW, pour lesquelles le rendement est meilleur. En fait, les paramètres de la stratégie n'ont ici volontairement pas été choisis de façon optimale, de manière à placer certains organes en limite de plage de fonctionnement et pour mieux visualiser alors les effets des différentes boucles de régulation du modèle. Ainsi pouvons-nous observer, sur la figure ci-dessous, l'évolution entre 22 et 56 V, de la tension du banc de supercondensateurs. Ces niveaux de tensions limites correspondent respectivement à des états de charge des condensateurs de 50 et 100 %. Le courant de charge ou de décharge des supercondensateurs est limité à 100 A.

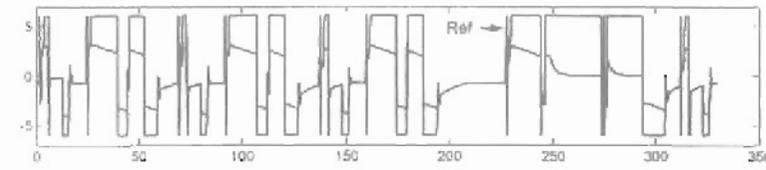


Figure 4.73 : puissance délivrée par les supercondensateurs [kW]

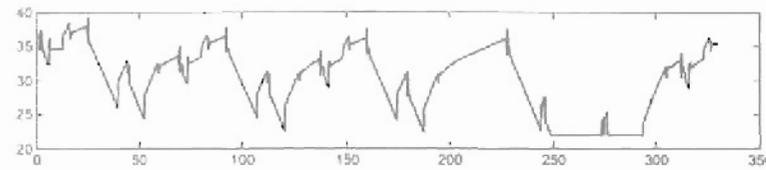


Figure 4.74 : tension aux bornes des supercondensateurs [V]

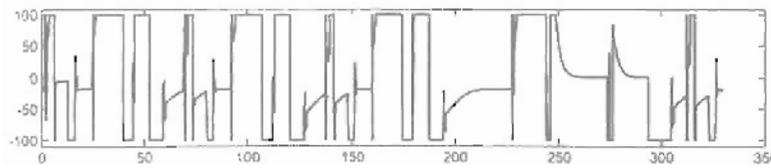


Figure 4.75 : courant délivré par les supercondensateurs [A]

Le modèle du convertisseur permet d'estimer son rendement ainsi que les températures de fonctionnement des interrupteurs IGBT. Les courbes affichées ci-dessous concernent le hacheur situé entre le bus continu et le banc de supercondensateurs.

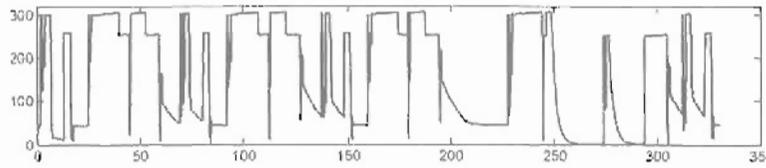


Figure 4.76 : pertes dans les interrupteurs [W]

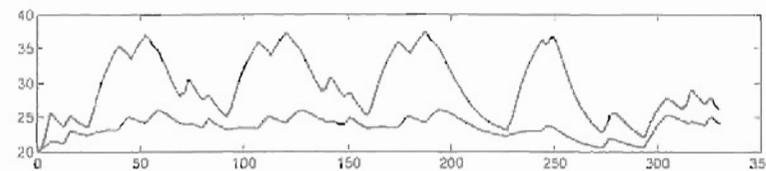


Figure 4.77 : températures des interrupteurs (semelle) [°C]

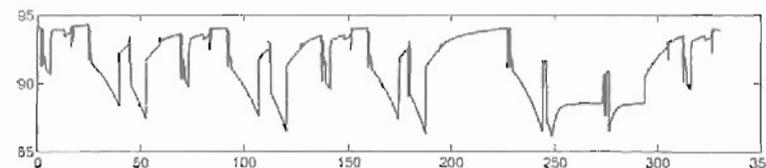


Figure 4.78 : rendement du hacheur [%]

Intéressons-nous maintenant à la période du profil de mission correspondant à la phase de démarrage du véhicule ($0 < t < 16$ s).

2.4 Cas particulier du démarrage

Le courant de consigne demandé à la pile à combustible est déterminé de façon à ce que la tension aux bornes de celle-ci ne soit pas inférieure à 65 V. Il est nécessaire de limiter le courant demandé à la PAC en particulier pendant la phase de démarrage lorsque la pression cathodique (côté air) n'est pas suffisamment élevée et que le courant demandé à la PAC par le GMP est élevé.

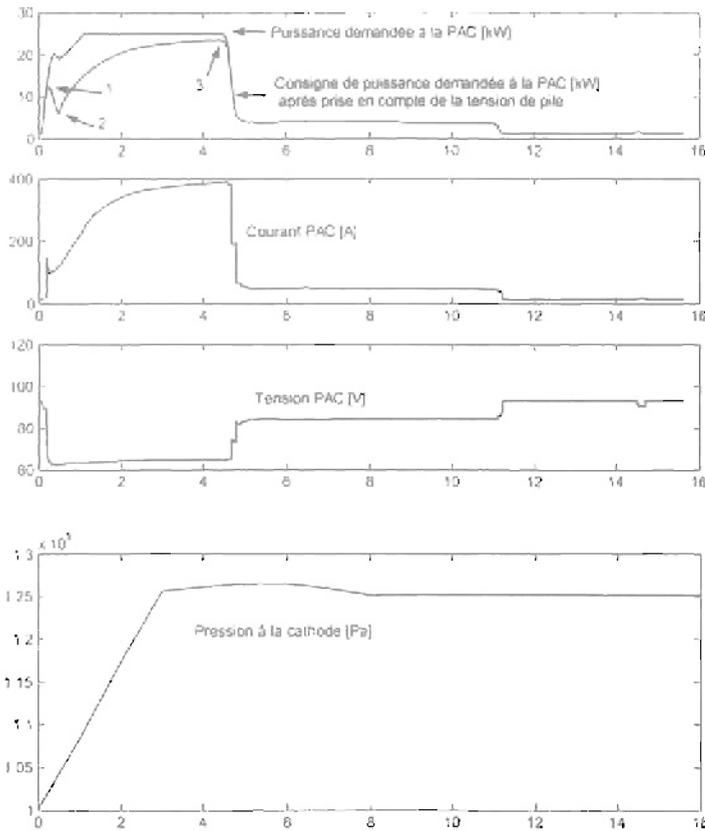


Figure 4.79 : évolution du courant, de la tension de pile, de la pression cathodique (air)

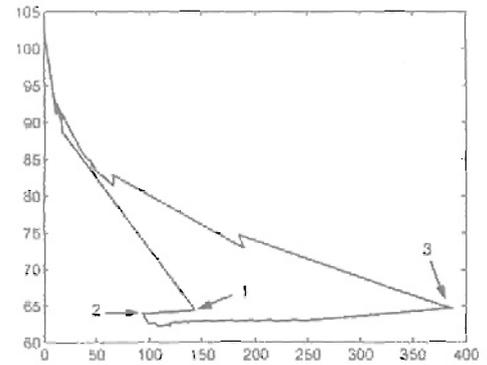
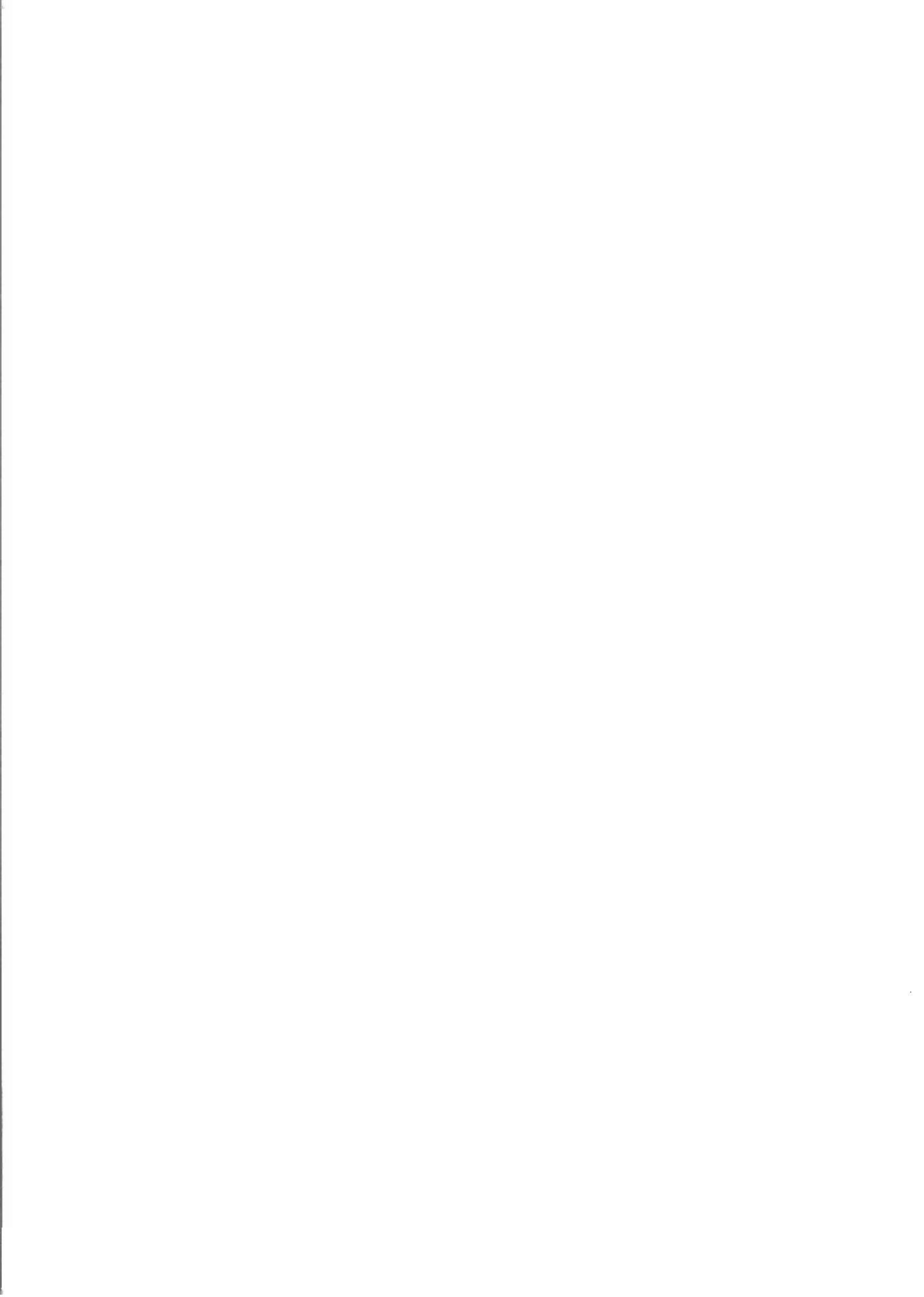


Figure 4.80 : courbe de polarisation en dynamique tension de pile [V] en fonction du courant [A]

Pendant cette phase du démarrage, les supercondensateurs fournissent autant de puissance qu'ils le peuvent.

2.5 Conclusion

Dans le cas étudié, l'hybridation permet la récupération de l'énergie au freinage, facilite le démarrage, permet d'éviter au GE à PAC de fonctionner à très faible charge. Malgré une complexité accrue de l'architecture électrique et des lois de gestion de l'énergie, l'hybridation peut aussi améliorer la dynamique de puissance de la source d'énergie grâce au faible de temps de réponse des supercondensateurs, qui peuvent prendre en charge les transitoires de puissance rapides et lisser les variations de puissances demandées au GE à PAC. Le dispositif de stockage tampon étant relativement léger, le surplus de masse embarqué n'est pas trop handicapant. D'autre part, dans les conditions les moins favorables – état de charge des supercondensateurs à l'état bas – le GE à PAC est de taille suffisante pour assurer des performances convenables à la chaîne de traction et le conducteur n'est alors pas trop pénalisé.



Chapitre 5

Conception et réalisation d'un démonstrateur Robot mobile à pile à combustible

Nous équipons un prototype de robot mobile d'une source hybride pile à combustible – batteries. Cette réalisation expérimentale va permettre la validation du travail de modélisation et de simulation entrepris en commun par le CEA et par le LEG. Le démonstrateur, une fois réalisé, aura aussi pour fonction de familiariser le public et notamment les étudiants de l'INPG avec la technologie de la pile à combustible.

1 Structure initiale du robot mobile

Le robot possède deux roues motrices indépendantes à l'avant et deux roues folles à l'arrière [Mithra]. Cette configuration ainsi que ses dimensions réduites ($400 \times 400 \text{ mm}^2$ au sol) lui permettent d'évoluer aisément dans un milieu encombré et normalement peu propice aux déplacements. Le robot peut avancer, reculer, tourner et pivoter sur lui-même. La coque porteuse est réalisée en fibre polyester et supporte directement tous les équipements mécaniques et électriques : platines motorisation / réduction / transmission, batteries, palonnier des roues folles, capot et électronique de puissance.

A chacune des deux roues motrices est associé un ensemble moteur – convertisseur Maxon [Maxon]. Les deux moteurs sont des moteurs à courant continu sans balais (DC brushless) d'une puissance de 60 W. Ils sont alimentés par des onduleurs de tension à transistors Mosfet fonctionnant en MLI (Modulation de la Largeur d'Impulsion). Leur fonctionnement s'effectue dans les quatre quadrants (moteur et frein dans les deux sens de rotation).

L'énergie est fournie par deux batteries au plomb 12 V – 25 Ah mises en série.

Le tableau suivant présente quelques autres caractéristiques techniques du robot mobile :

Tableau 5.1 : caractéristiques techniques complémentaires

Masse	30 kg
Vitesse nominale	0.5 m/s
Vitesse maximale	0.8 m/s
Accélération maximale	1 m/s ²
Capacité de franchissement en quasi-statique	20 mm
Pente maximale	10 %
Réduction primaire (trains épicycloïdaux)	1 / 17.6
Réduction secondaire (courroie crantée)	27 / 80
Diamètre des roues	180 mm

Le robot est piloté grâce à une radiocommande manuelle, type joystick. Une carte électronique placée sur le robot permet la réception des signaux issus de la radiocommande. Une autre carte sert d'interface de conditionnement des signaux reçus ; elle génère deux tensions de consignes 0 – 5 V destinées à la commande des onduleurs. Le robot est immobile quand ces deux consignes ont une valeur de 2.5 V.

A l'origine du projet, l'architecture électrique de la chaîne de traction était la suivante :

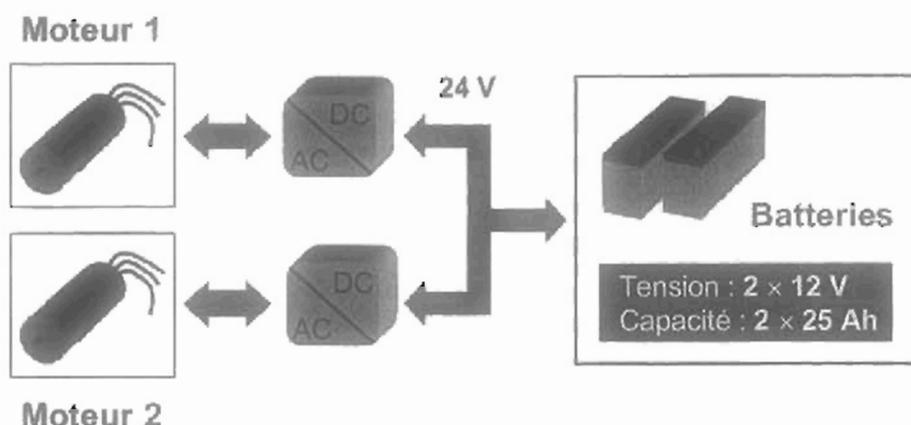


Figure 5.1 : architecture électrique initiale de la chaîne de traction

Pour équiper le robot mobile d'une pile à combustible, nous avons été amenés à modifier cette architecture électrique.

2 Hybridation par une pile à combustible

Nous avons pour objectif d'hybrider les batteries par une pile à combustible. Les deux batteries servent à fixer une tension de bus de 24 V. La pile à combustible vient les recharger. Un convertisseur continu - continu doit assurer l'interface entre la pile et les batteries. La nouvelle architecture électrique de la chaîne de traction est la suivante :

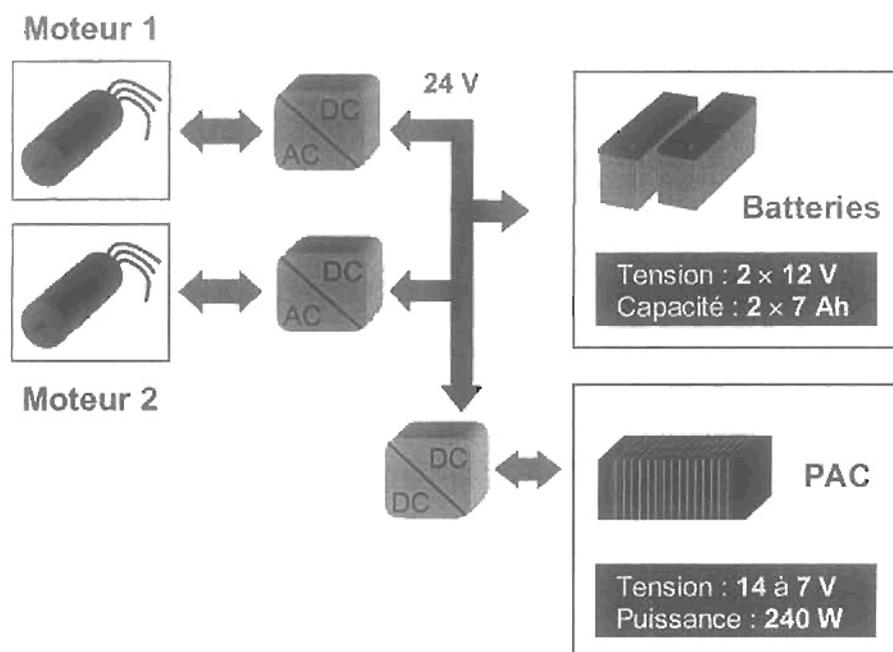


Figure 5.2 : nouvelle architecture électrique de la chaîne de traction

2.1 Description de la pile

La pile à combustible dont nous disposons a été conçue et réalisée par le CEA. Il s'agit d'une pile à canaux de type PEM, alimentée pour le moment en hydrogène et oxygène purs. Sa puissance brute est de 250 W environ ; elle comporte 14 cellules de surface active 60 cm². La pile est refroidie par des ailettes. Nous utiliserons la pile sur une plage de tension comprise entre 14 V (à vide) et 7 V (à puissance maximale). La pile peut néanmoins débiter un courant de 40 A sous 6 V. Nous donnons ci-dessous la courbe de polarisation de la pile mesurée pour des pressions en oxygène et hydrogène de 4 bars.

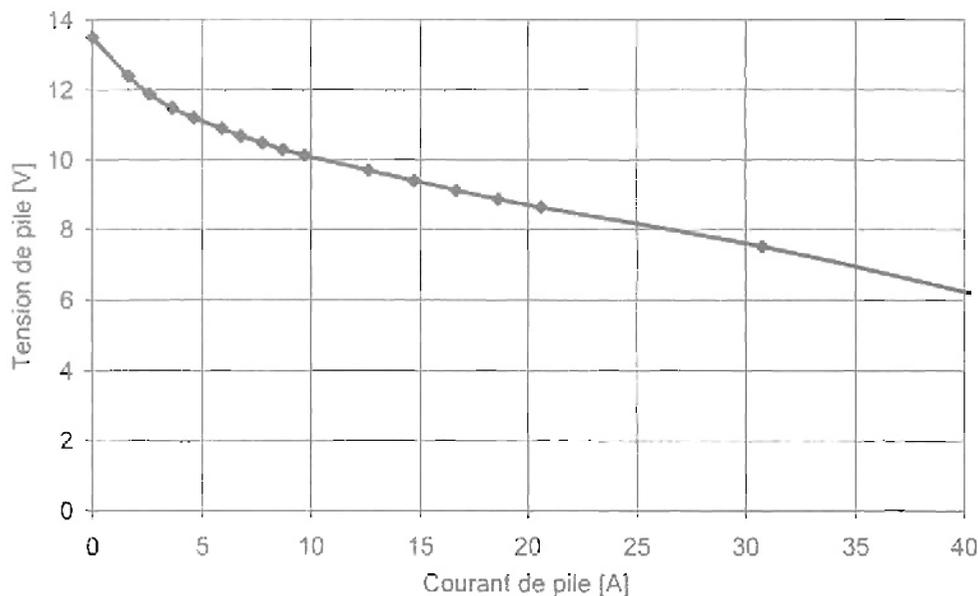


Figure 5.3 : courbe de polarisation de la pile à combustible destinée à équiper le robot mobile (Plage de température : 35 à 55°C)

Les essais que nous avons réalisés jusqu'à présent ont été effectués sur un banc de test du CEA. La pile, une fois placée dans le robot, sera alimentée en oxygène et hydrogène, stockés sous pression dans deux petits réservoirs.

2.2 L'interface pile – batteries

2.2.1 La topologie du convertisseur électronique de puissance

La fonction du convertisseur continu – continu placé entre la pile et les batteries est de permettre le contrôle de la tension du bus continu [Nachin]. A l'entrée du convertisseur, côté pile à combustible, la tension peut varier entre 0 et 14 V. A la sortie du convertisseur, côté bus continu ou batteries, la tension devra avoir une valeur proche de 24 V. Le courant d'entrée du convertisseur a une valeur maximale de 40 A.

La topologie retenue pour le convertisseur continu – continu est celle du hacheur élévateur de tension (ou hacheur parallèle). Des filtres d'entrée et de sortie hautes fréquences ont été ajoutés de manière à lisser les courants dans la pile et dans les batteries. Le transistor utilisé est de type Mosfet. La fréquence de fonctionnement choisie est de l'ordre de 40 kHz ; ce choix correspond à un compromis habituellement fait entre des valeurs conduisant d'une part

à une minimisation de l'ondulation du courant d'entrée, de la taille de l'inductance et conduisant d'autre part à une augmentation des pertes en commutation dans le transistor. Une double diode Schottky a été mise en série avec la pile de façon à la protéger d'éventuels courants inverses. La technologie Schottky permet de minimiser les pertes en conduction dans la diode.

Le convertisseur réalisé possède une topologie classique. Néanmoins, il n'est pas aisé de trouver dans le commerce un tel hacheur prévu pour un fonctionnement sur des plages de tensions aussi faibles et des courants relativement élevés.

2.2.2 Protection de la pile

Un dispositif de surveillance de la tension de pile a été mis en œuvre. Quand le courant soutiré à la pile est supérieur à 35 A, la tension de pile devient inférieure à 7 V. Pour des valeurs de tensions de l'ordre de 3 à 4 V, le courant dans la pile est élevé et il peut endommager des cellules. Afin de protéger la pile, nous avons imaginé un système permettant de déconnecter la pile du convertisseur dès lors que la tension de pile devient inférieure à 7 V. Le principal problème lié au choix de la technologie à adopter pour ce système de protection vient de la valeur élevée du courant à interrompre. Nous avons choisi d'utiliser un relais de puissance acceptant des courants nominal et instantané de 30 et 50 A. Le défaut résorbé, la remise en fonctionnement se fait au moyen d'un bouton poussoir ; des LED nous informent sur l'état dans lequel se trouve le système. Le dispositif actuel de protection de la pile repose sur l'observation de la tension présente aux bornes du stack. Nous prévoyons par la suite de faire évoluer notre système en réalisant une surveillance de la tension aux bornes de chacune des quatorze cellules de la pile.

2.2.3 La commande

Le but est de contrôler la tension du bus continu, c'est-à-dire la tension aux bornes des batteries. La régulation est faite de façon classique grâce à deux boucles imbriquées : une boucle interne de courant et une boucle externe de tension.

La boucle de courant permet de réguler le courant dans la pile et de fixer le point de polarisation. Le correcteur utilisé est de type PI (Proportionnel Intégral). Le signal de commande du transistor est généré par un circuit MLI.

La boucle de tension régule la tension aux bornes des batteries et génère une consigne de courant pour la boucle de courant. Le correcteur est de type PI.

Nous présentons sur la figure suivante le schéma du convertisseur et de sa commande. Les batteries sont représentées par un dipôle RC parallèle ; la charge, qui n'apparaît pas sur le schéma, est constituée des deux ensembles convertisseur – moteur.

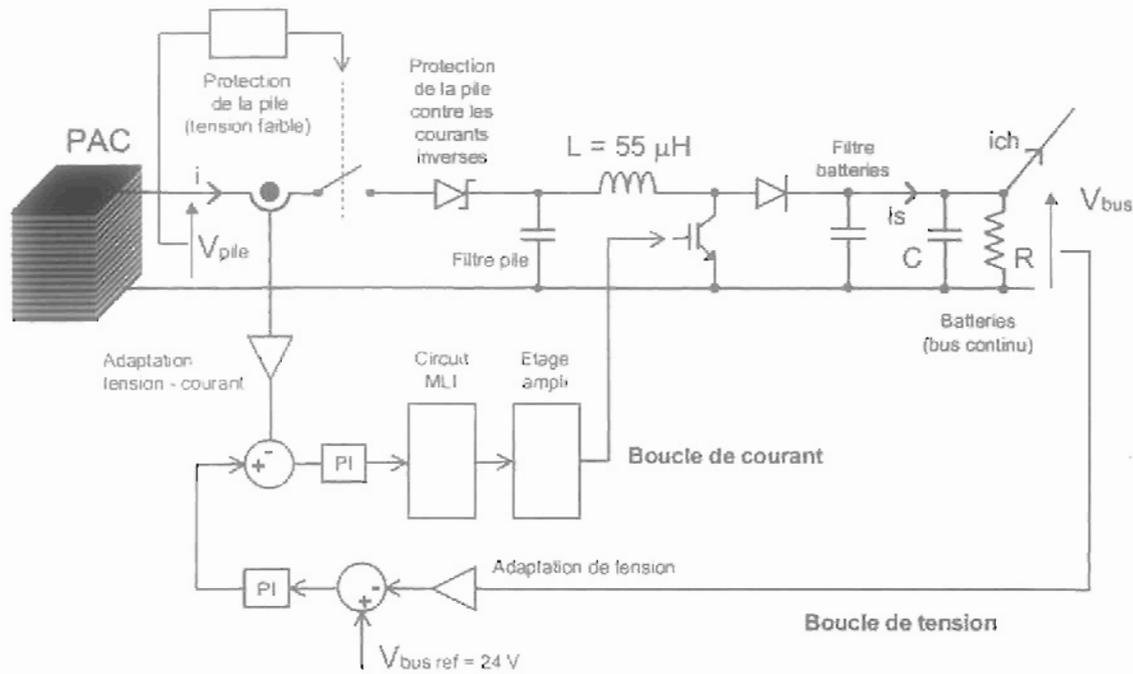


Figure 5.4 : schéma du convertisseur assurant l'interface pile - batteries

Les paramètres du correcteur PI de la boucle de courant ont été déterminés en calculant la fonction de transfert du système en boucle ouverte et en appliquant la méthode de la compensation de pôle [Nachin]. Une modélisation du système, réalisée sous Matlab - Simulink et basée sur l'utilisation du modèle topologique du hacheur parallèle [Cours S. Bacha], nous a permis de simuler la réponse à une consigne de courant en échelon. Si l'on ne tient pas compte des deux capacités de filtrage, les équations du modèle topologique du hacheur parallèle sont les suivantes :

$$\begin{cases} L \frac{di}{dt} = V_{pile} - V_{bus}(1-u) \\ C \frac{dV_{bus}}{dt} = i(1-u) - \frac{V_{bus}}{R} - i_{ch} \end{cases} \quad (5.1)$$

avec :

- u variable de commutation
($u = 1$: interrupteur fermé et $u = 0$: interrupteur ouvert)
- i courant de pile [A]
- V_{pile} tension de pile [V]
- V_{bus} tension du bus continu (aux bornes des batteries)
- i_{ch} courant de charge (absorbé par le rhéostat où les onduleurs)

La figure suivante correspond au schéma Simulink du modèle utilisé pour visualiser la réponse en courant du système. La pile a simplement été modélisée par l'expression de sa courbe de polarisation statique.

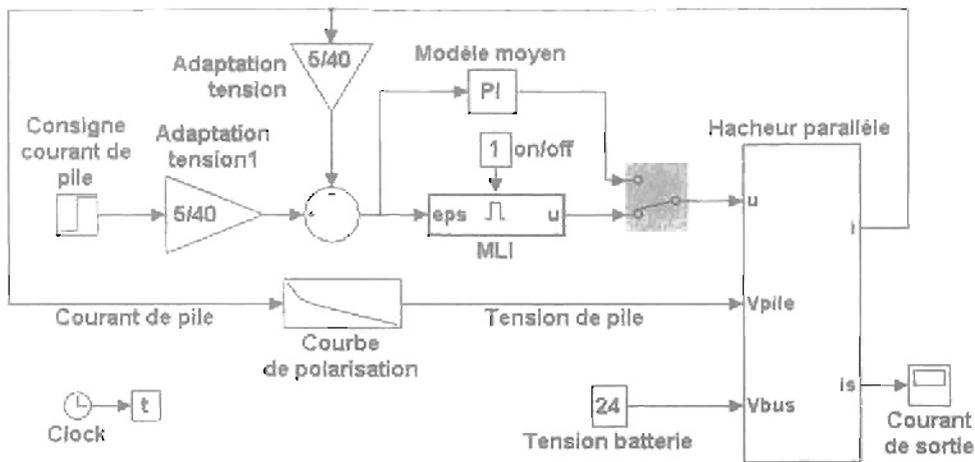


Figure 5.5 : schéma Simulink (niveau 1) du modèle de l'ensemble pile – convertisseur, destiné au choix du correcteur

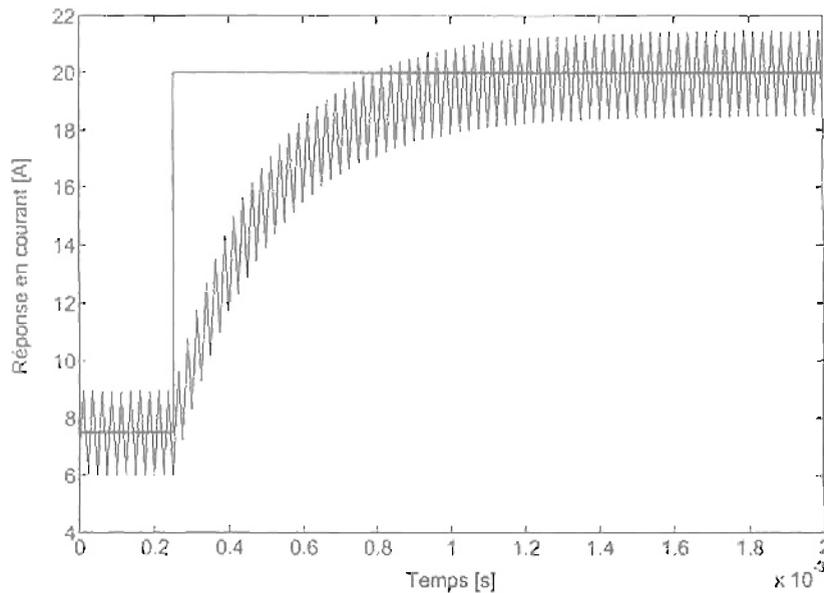


Figure 5.6 : simulation de la réponse à une consigne de courant en échelon

La constante de temps de la réponse, assimilée à un premier ordre, a été fixée à dix fois la période de la MLI, soit 0.25 ms. La valeur de référence est atteinte au bout de 1 ms environ.

3 Réalisation du démonstrateur

Nous avons conçu et mis au point le hacheur assurant l'interface entre la pile et les batteries. Le couplage pile - batteries a été réalisé sur banc de test.

3.1 Performances du hacheur

Des mesures de puissance, effectuées en entrée et en sortie du convertisseur, ont été réalisées à l'aide d'un oscilloscope numérique afin d'évaluer son rendement.

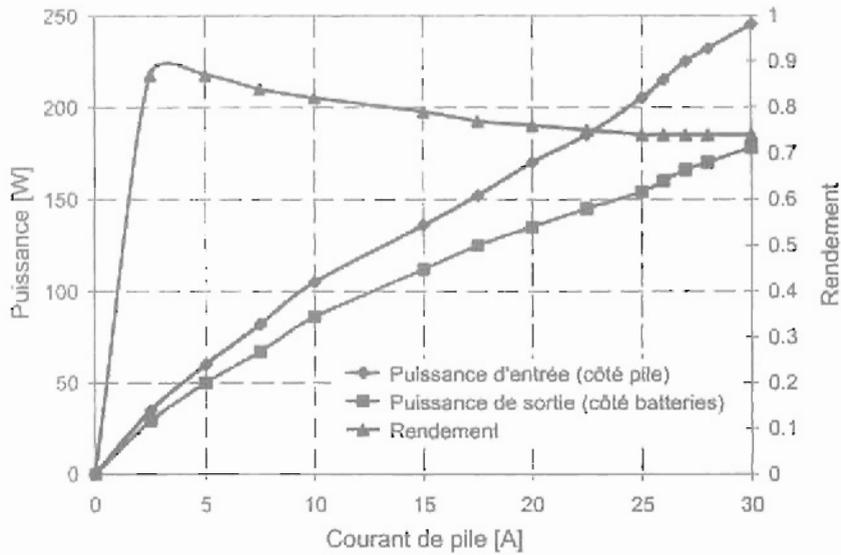


Figure 5.7 : puissances d'entrée et de sortie, rendement du hacheur

Le rendement du convertisseur est altéré par les pertes en conduction dans les diodes et dans le transistor, par les pertes en commutation dans le transistor ainsi que par les pertes magnétiques dans l'inductance. Pour une puissance de sortie de 120 W, puissance qui correspond à la puissance nominale des deux moteurs DC-brushless, le rendement du convertisseur est de 77 %.

3.2 Les premiers essais sur banc

3.2.1 La réponse à une consigne de courant en créneau

Nous avons observé la réponse de l'ensemble pile - convertisseur à une consigne de courant en échelon. Un créneau de tension d'amplitude 1 V est envoyé sur la commande.

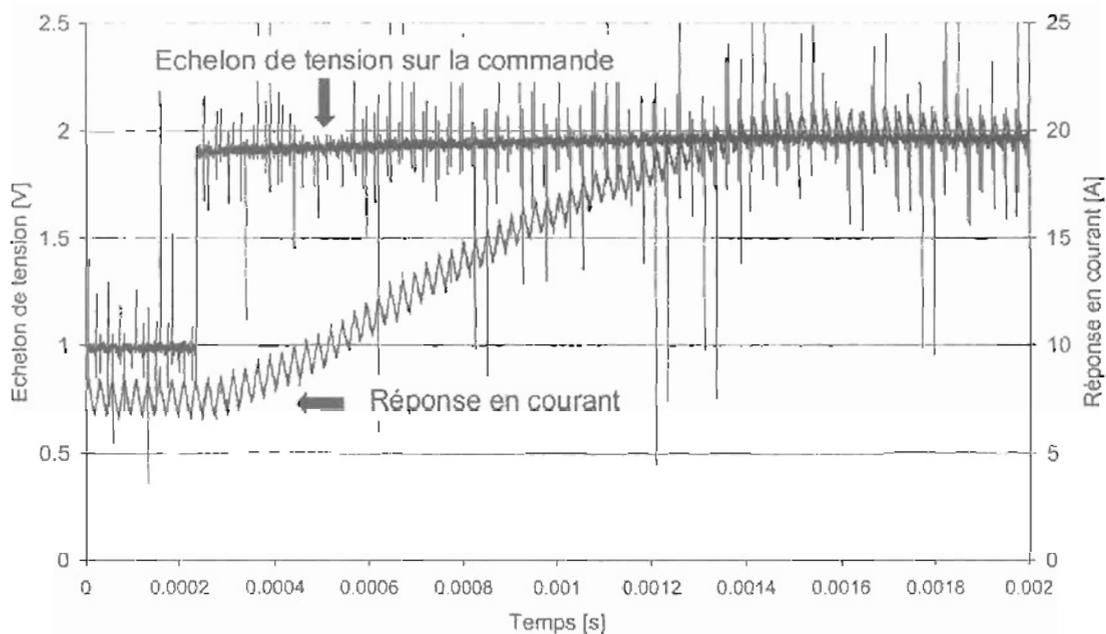


Figure 5.8 : réponse à une consigne de courant en créneau

Le temps de réponse est de 1 ms environ : il correspond à celui qui a été calculé théoriquement et observé en simulation.

Les débits d'oxygène et d'hydrogène sont ajustés de manière à ce que la pile soit toujours correctement alimentée en réactifs, quel que soit le courant délivré.

3.2.2 Les formes d'ondes dans le circuit électrique

Nous nous sommes intéressés aux formes d'ondes, courants et tensions, dans les différentes branches du circuit électrique. Le courant dans l'inductance du convertisseur, ainsi que le signal de commande du transistor ont été visualisés à l'oscilloscope.

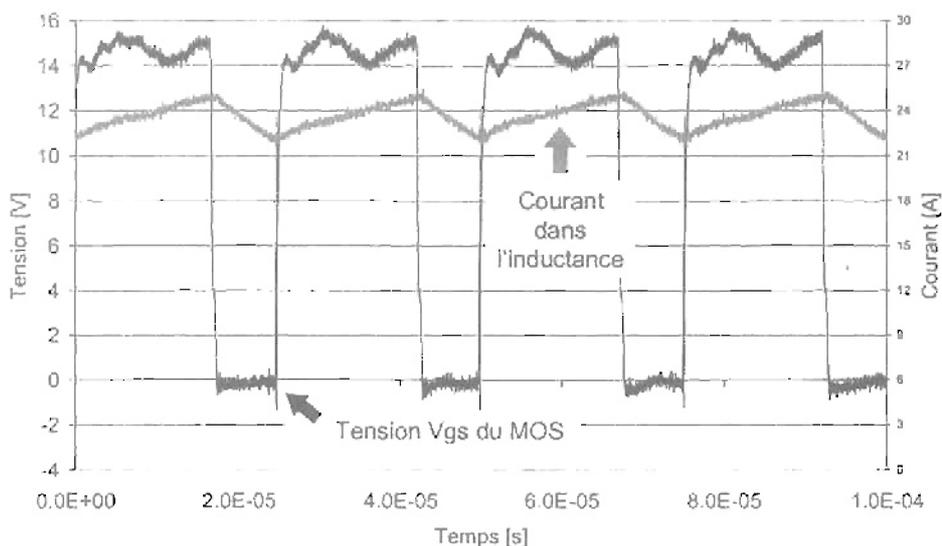


Figure 5.9 : courant dans l'inductance et tension de commande du transistor

Ces relevés ne diffèrent pas ou peu de ceux qui avaient été effectués initialement au LEG en utilisant une alimentation de laboratoire à la place de la pile. Pour un rapport cyclique égal 0.75, l'ondulation du courant est de 4 A environ. Le courant et la tension de pile, ainsi que le signal de commande du transistor ont ensuite été observés.

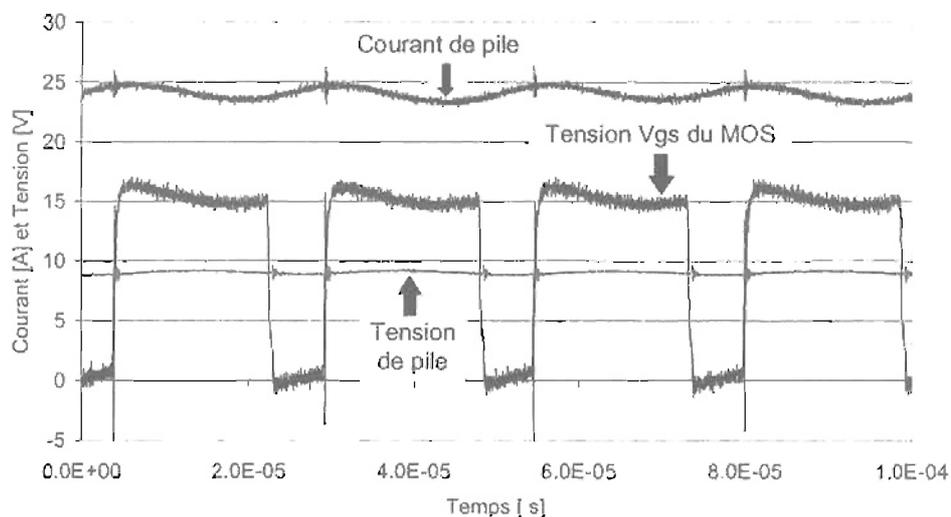


Figure 5.10 : Courant de pile, tension de pile, commande du transistor

Le filtre placé en entrée de convertisseur ($6 \times 2.2 \mu\text{F}$) permet de réduire l'ondulation du courant dans la pile. Son dimensionnement ne repose pas encore sur des critères précis entraînant un éventuel meilleur fonctionnement de la pile. Un déphasage apparaît entre le courant et la tension de pile. A 40 kHz, le comportement inductif de la pile observé est en concordance avec les diagrammes d'impédance présentés dans le chapitre 2.

Nous avons fait figurer sur le relevé suivant le courant (i_{ch}) dissipé dans la charge (résistive), le courant en sortie du hacheur (i_s) et le courant dans les batteries. Lors de l'essai, les deux boucles de régulation sont mises en œuvre.

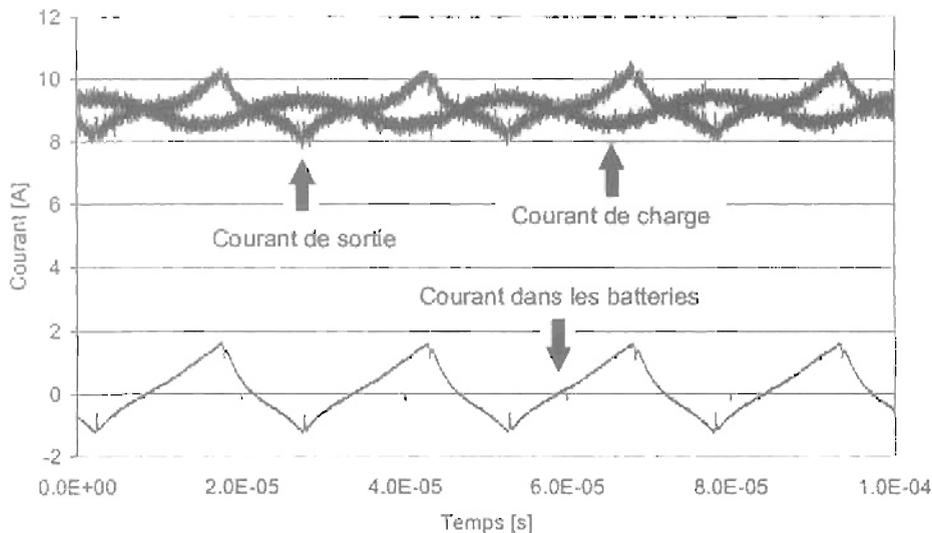


Figure 5.11 : Courant de charge, courant de sortie, courant de batterie

L'ondulation du courant dans la charge résistive n'est pas négligeable : elle est due aux fils utilisés pour le raccordement au rhéostat. Quant à l'ondulation du courant dans les batteries, elle est de 3 A environ.

4 Travaux de modélisation de la chaîne de traction

Nous illustrons dans ce paragraphe ce qui a été présenté au chapitre 2 concernant les différents niveaux de modélisation de la pile à combustible.

Le premier niveau fait appel à des modèles « hautes fréquences » : les simulations sont faites sur des durées allant de quelques dixièmes de milliseconde à quelques millisecondes. Pour modéliser le convertisseur, nous pouvons alors par exemple recourir au modèle topologique et faire ainsi apparaître le découpage dû à la fréquence MLI de 40 kHz. Nous pouvons alors visualiser les perturbations hautes fréquences, comme l'ondulation du courant dans la pile, induites par les convertisseurs et envisager un dimensionnement des filtres.

Le second type de modèle, que nous qualifierons de modèle « moyennes fréquences », permet de réaliser une simulation dont la durée totale peut atteindre quelques secondes. Pour le convertisseur, nous utiliserons alors le modèle moyen avec lequel nous pourrions par exemple effectuer des réglages de correcteur. Les équations du modèle moyen correspondent quasiment à celles du modèle topologique : seule la variable de commutation u est à remplacer par le rapport cyclique α tel que :

$$\alpha = \frac{1}{T_{MLI}} \int_0^{1+T_{MLI}} u(t) dt \quad \text{où } T_{MLI} \text{ correspond à la période de la MLI.} \quad (5.2)$$

Le troisième type de modèle de la chaîne de traction correspond à celui qui a été décrit dans le chapitre 3. Il permet d'étudier les échanges d'énergie entre les différents organes de la chaîne, sur des profils de mission temps – vitesse dont les durées peuvent atteindre plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de secondes. Dans ce cas, pour le convertisseur par exemple, nous pourrions utiliser un modèle énergétique comparable à celui qui a été décrit dans le chapitre 3.

4.1 Modélisation hautes fréquences

Nous nous intéressons à la pile à combustible et à son convertisseur. Nous avons pour but de retrouver par la simulation les différentes formes d'ondes observées à 40 kHz. A cette fréquence, il faut tenir compte des inductances dues aux fils et aux connexions qui influent de manière importante sur les formes d'ondes. Nous nous sommes attachés à retrouver, de façon globale, les allures des courants et des tensions dans les différentes parties du circuit électrique. Pour modéliser la pile, le convertisseur et la charge résistive, nous avons eu recours aux modèles de composants électriques issus de la librairie Power System Blockset de Matlab - Simulink. Les simulations ont été faites à rapport cyclique donné : les boucles de régulation n'ont pas été modélisées.

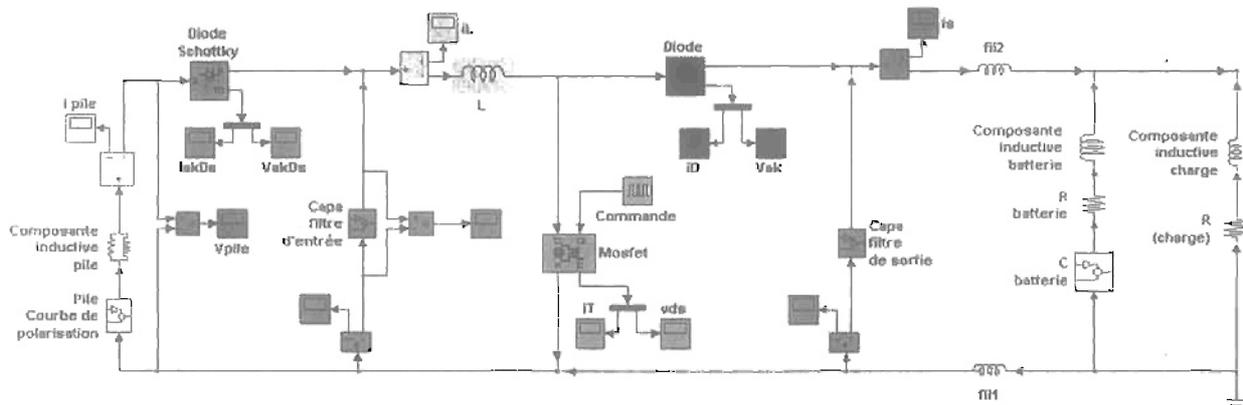


Figure 5.12 : schéma Simulink du modèle de l'ensemble pile – convertisseur – charge résistive

La pile à combustible a été représentée par sa courbe de polarisation statique. Une inductance a été mise en série de manière à faire apparaître le comportement inductif de la pile observé expérimentalement. La modélisation adoptée est relativement simple ; elle permet néanmoins de retrouver les allures des courants et tensions observées expérimentalement.

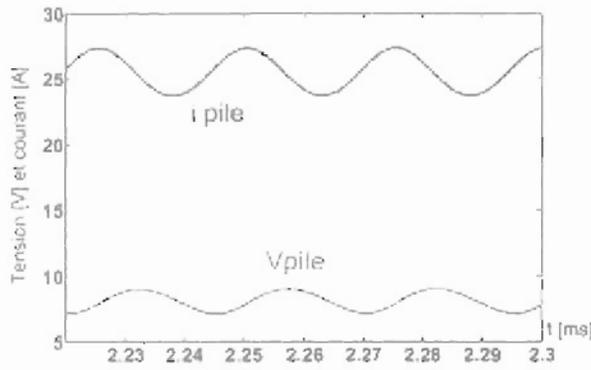


Figure 5.13 : courant et tension de pile

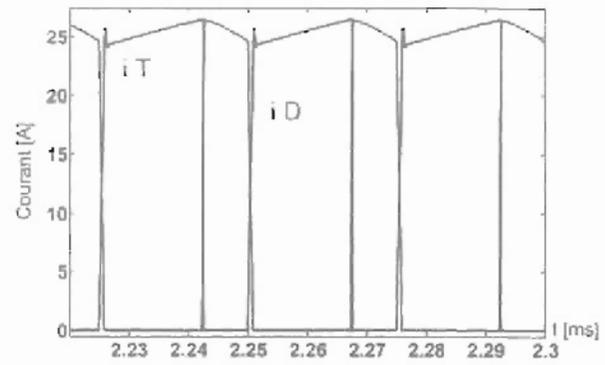


Figure 5.14 : courant dans le transistor et dans la diode

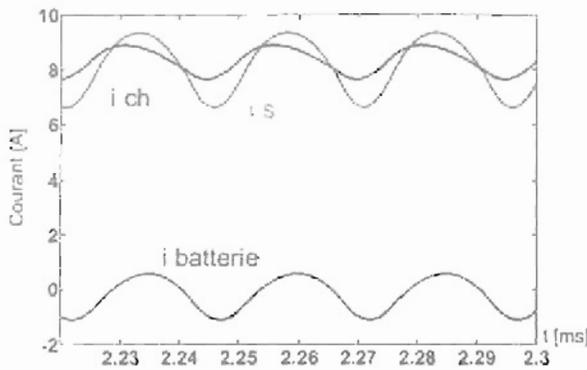


Figure 5.15 : courants de sortie, de charge, dans les batteries

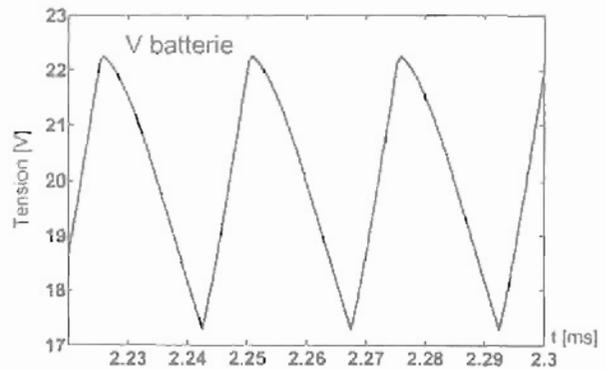


Figure 5.16 : tension aux bornes des batteries

4.2 Modélisation moyennes fréquences

Dans ce paragraphe, nous présentons des modèles pour la pile et les groupes motopropulseurs qui permettent de faire des simulations destinées à étudier des phénomènes dont les fréquences possèdent des ordres de grandeurs compris entre la centaine de Hertz et le Hertz.

4.2.1 La pile

Les caractéristiques de la pile à combustible utilisée dans cet essai (en terme de puissance, de courant délivré notamment) sont proches de celle qui va équiper le robot mobile. Nous l'avons soumise à des créneaux de courant de fréquence 110 Hz.

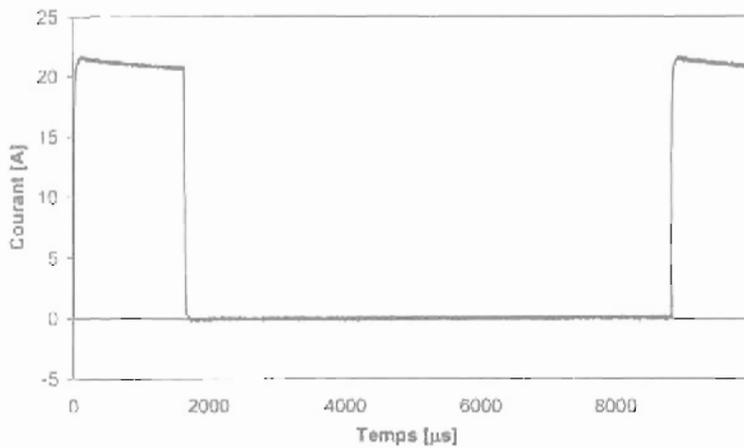


Figure 5.17 : courant de pile à 110 Hz

Nous avons alors visualisé la composante alternative de la tension de pile.

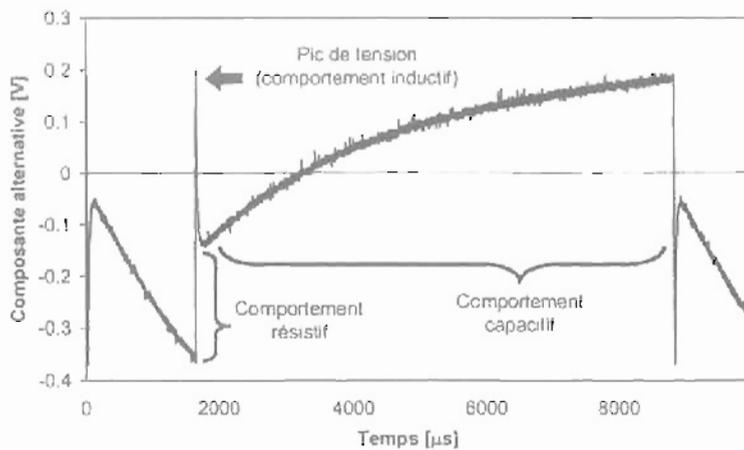


Figure 5.18 : réponse en tension de la pile à 110 Hz

A 110 Hz, nous observons des pics sur la tension ; ils sont dus au comportement inductif de la pile. Globalement, à cette fréquence, la pile possède un comportement capacitif. Nous avons ensuite soumis la pile à des créneaux de courant de fréquence 860 Hz et visualisé la composante alternative de la tension de pile.

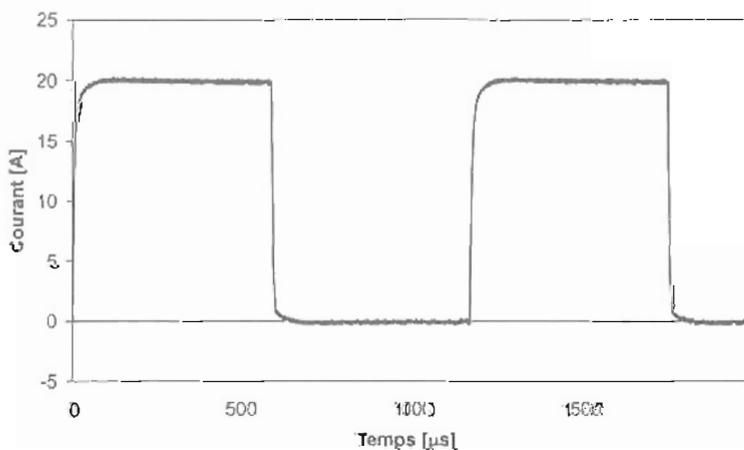


Figure 5.19 : courant de pile à 860 Hz.

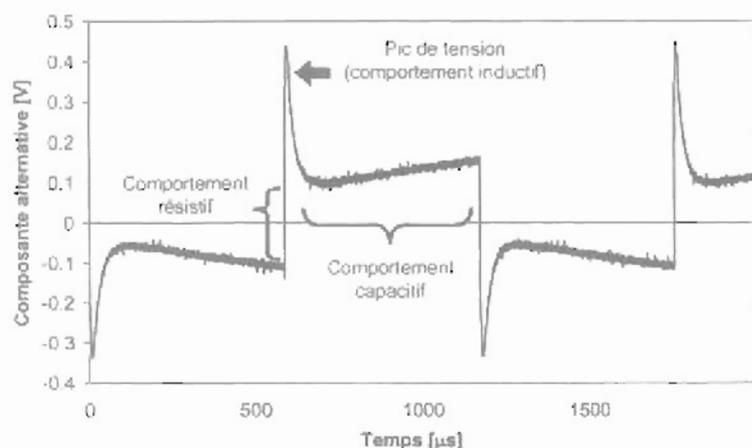


Figure 5.20 : réponse en tension de la pile à 860 Hz

A 860 Hz, les pics de tension, dus au comportement inductif de la pile, deviennent plus visibles. Nous pouvons également remarquer la présence d'une pente légère sur la tension : elle correspond au début du comportement capacitif de la pile.

Nous avons cherché à retrouver ces formes d'ondes par la simulation. Le modèle choisi pour représenter la pile correspond au circuit électrique suivant :

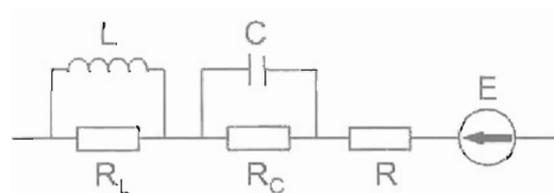


Figure 5.21 : circuit équivalent de la pile

$$\begin{aligned} L &= 6 \cdot 10^{-7} \text{ H} & ; & \quad R_L = 0.025 \text{ } \Omega \\ C &= 0.066 \text{ F} & ; & \quad R_C = 0.03 \text{ } \Omega \\ R &= 0.0125 \text{ } \Omega & ; & \quad E = 9 \text{ V} \end{aligned}$$

Les formes d'ondes obtenues par la simulation sont les suivantes :

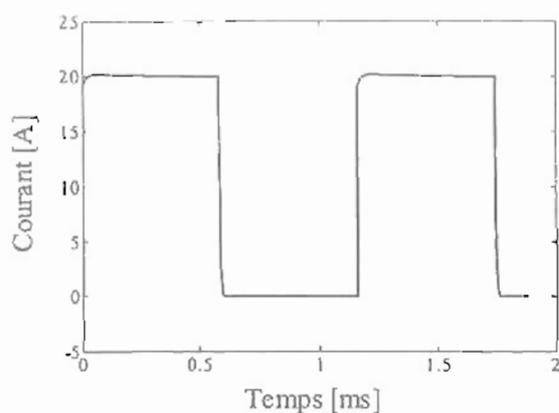


Figure 5.22 : courant de pile à 860 Hz (simulation)

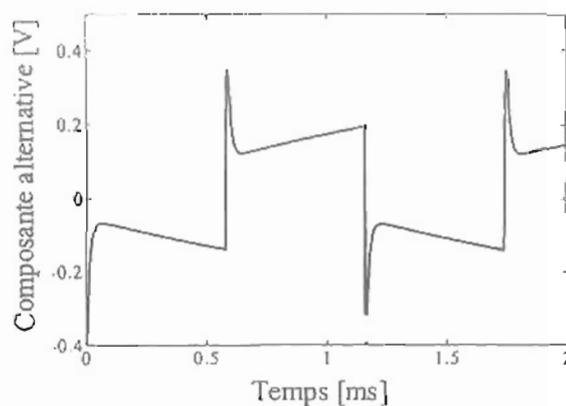


Figure 5.23 : tension de pile à 860 Hz (simulation)

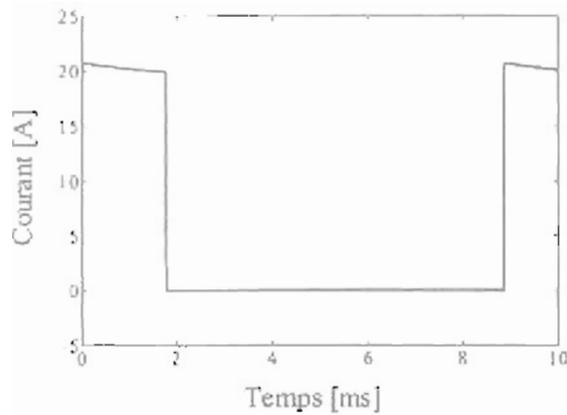


Figure 5.24 : courant de pile à 110 Hz (simulation)

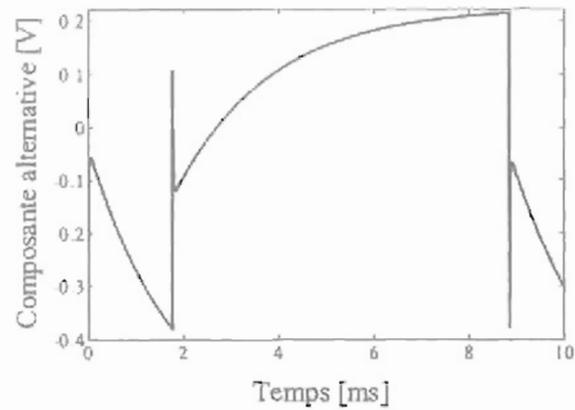


Figure 5.25 : tension de pile à 110 Hz (simulation)

4.2.2 Les groupes motopropulseurs

Un modèle de machine à courant continu sans balai a été développé et implanté dans l'environnement Matlab – Simulink ; il permet d'entreprendre une optimisation de la commande de l'onduleur et pourra servir à étudier l'interaction entre la pile et les convertisseurs. Le modèle triphasé a été mis au point à partir des équations présentées dans la thèse de Christian Menu [Thèse Menu]. Seules les pertes Joule et les pertes mécaniques dans la machine sont prises en compte dans le modèle. Les interrupteurs de l'onduleur sont idéaux. Le moteur à courant continu sans balai ou moteur DC brushless est utilisé pour la traction de véhicules légers (scooters, fauteuils roulants). On le trouve également dans certains véhicules thermiques hybrides et, dans un groupe électrogène à pile à combustible, il peut servir à entraîner le compresseur du circuit d'air. Nous rappelons brièvement ci-dessous le principe de ce type de moteur.

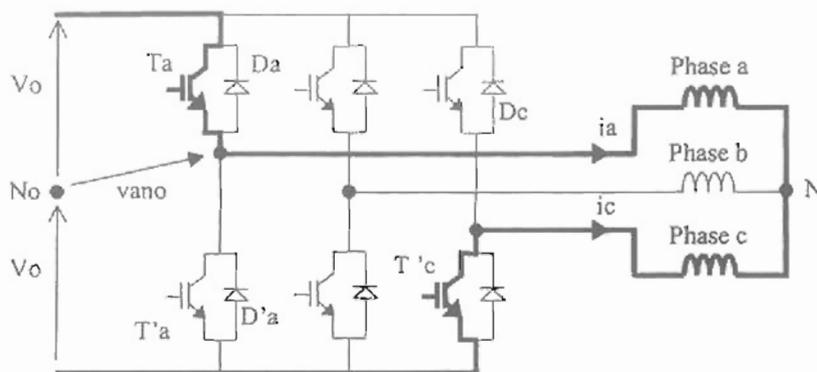


Figure 5.26 : schéma triphasé de la machine et de l'onduleur (phase a et c alimentées)

On définit six zones par période électrique, zones dans lesquelles les courants sont constants. Chaque zone possède une largeur de $\pi/3$ radians électriques. Les bras commandés sont sélectionnés en fonction de la position du rotor. Ainsi la fonction du convertisseur est-elle équivalente à celle du collecteur d'une machine à courant continu. Nous donnons les formes idéales des forces électromotrices (e_a , e_b , e_c) et des courants dans la machine (i_a , i_b , i_c) : le phénomène de la commutation entre deux zones, dû aux inductances de phase, est négligé.

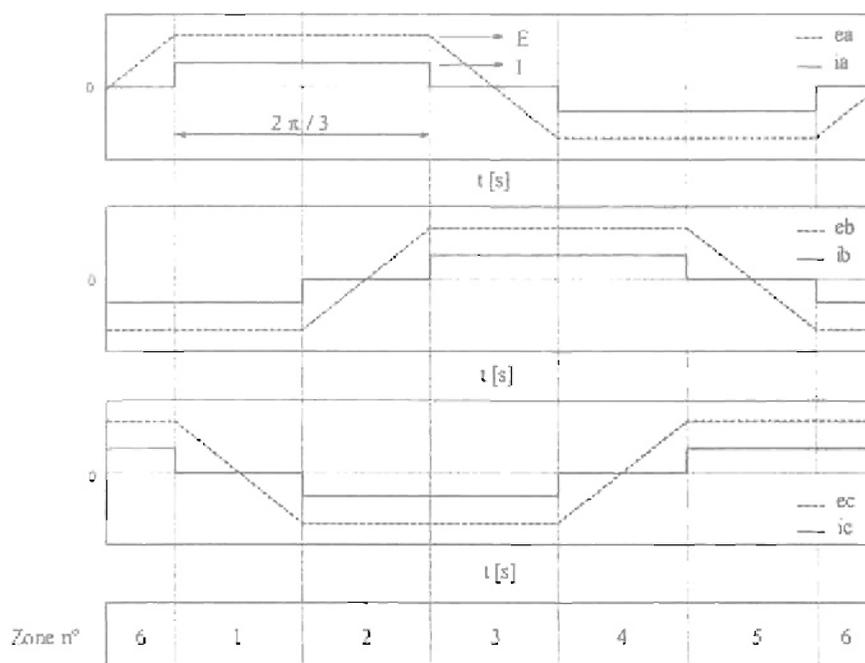


Figure 5.27 : formes d'ondes idéales dans une machine DC brushless, définition des six zones dans lesquelles les courants sont constants

La forme en trapèze des forces électromotrices (fem) est typique du fonctionnement de ce type de machine. La largeur du « plat » des fem vaut 120° électriques dans le cas théorique mais dans la réalité, cette largeur peut être plus élevée ou plus faible suivant la façon dont le bobinage des enroulements est réalisé. Nous présentons sur la figure suivante l'allure du courant de phase, relevé à l'oscilloscope, dans l'un des moteurs de notre démonstrateur. Le hachage est dû à la MLI.

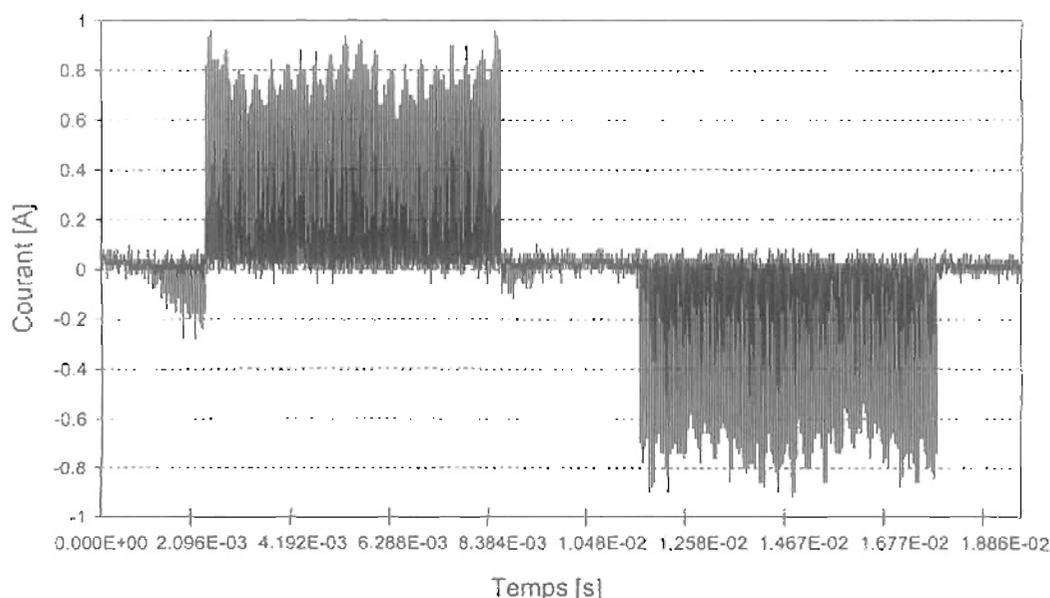


Figure 5.28 : courant de phase dans l'un des moteurs du démonstrateur

Le modèle de machine développé permet l'étude de deux structures de contrôle différentes [cf Annexe 5.3].

Dans la première structure, un, deux voire trois régulateurs de courant sont utilisés et seules sont régulées les deux phases dans lesquelles le courant est non nul. A cette première structure sont associées les commandes dites unipolaire, bipolaire et tripolaire. Grâce au modèle développé nous avons pu montrer d'une part que la commande unipolaire est la plus adaptée en mode moteur et d'autre part qu'en mode frein, il faut recourir à la commande bipolaire.

Dans la seconde structure, trois régulateurs de courant (un par phase) sont mis en œuvre. Trois grandeurs de commande indépendantes β_a , β_b et β_c sont alors générées. Lorsque deux phases conduisent, la grandeur de commande de la troisième phase est générée de manière à ce que le courant dans celle-ci demeure nul. On régule donc en permanence les trois phases.

4.2.3 La chaîne de traction

Nous donnons un exemple d'une première simulation « moyennes fréquences » réalisée à partir de la topologie et des caractéristiques électriques du robot mobile. Le modèle global de la chaîne de traction associe les modèles suivants.

- La pile est représentée par le schéma électrique équivalent de la figure 5.22. La valeur de la résistance série varie en fonction du courant de pile, de manière à ce que l'allure de la courbe de polarisation apparaissant sur la figure 5.3 soit restituée. La valeur de la capacité C a été fixée à 0.066 F, celle de la résistance R_c à 0.03 Ω . La valeur de la résistance R_L est nulle.
- Le hacheur parallèle est représenté par son modèle moyen. Les pertes mesurées expérimentalement sont prises en compte par le biais d'une résistance variable, placée sur le bus continu en parallèle avec les batteries. La valeur de cette résistance est indexée sur le courant de pile. Les correcteurs des boucles de courant et de tension ont des valeurs proches de celles qui ont été implantées sur le robot mobile.
- Les batteries sont encore modélisées pour le moment par un simple dipôle RC série.
- Seul un des deux ensembles onduleur – moteur DC brushless a été représenté dans le modèle de la chaîne. Le modèle triphasé du moteur a été mis en œuvre et la commande de l'onduleur correspond à celle de la seconde structure de contrôle [cf Annexe 5.3]. Les caractéristiques du moteur simulé figurent en annexe 5.7.

Un profil de fonctionnement couple – vitesse a été défini pour le moteur. Il comporte une rampe de vitesse, un échelon de couple et des plages sur lesquelles le couple et la vitesse sont constants.

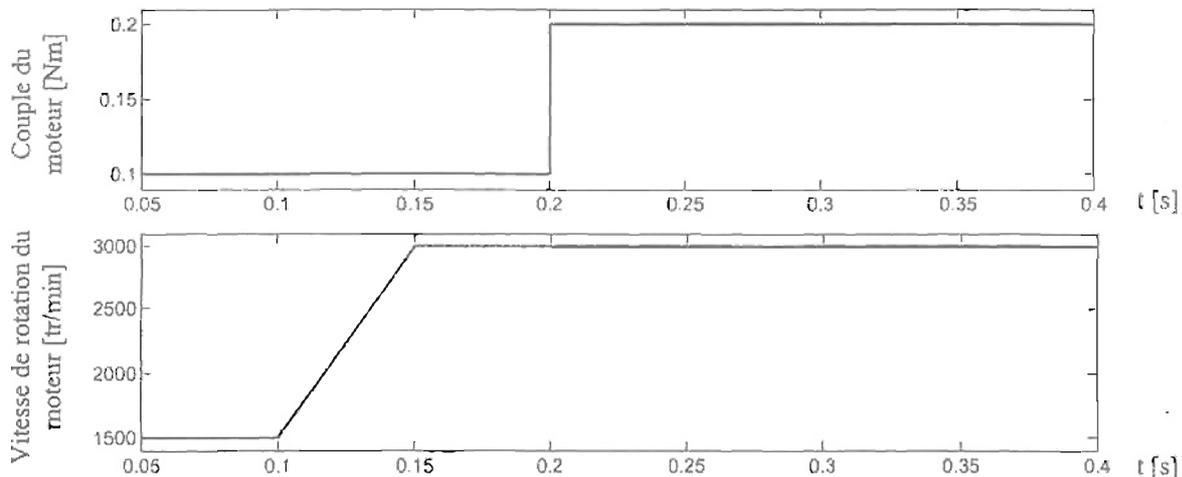


Figure 5.29 : consignes de couple et de vitesse données au moteur

Nous avons ensuite observé l'évolution de quelques grandeurs électriques relatives aux différents organes de la chaîne de traction. La réponse du courant dans une des trois phases statoriques du moteur est la suivante.

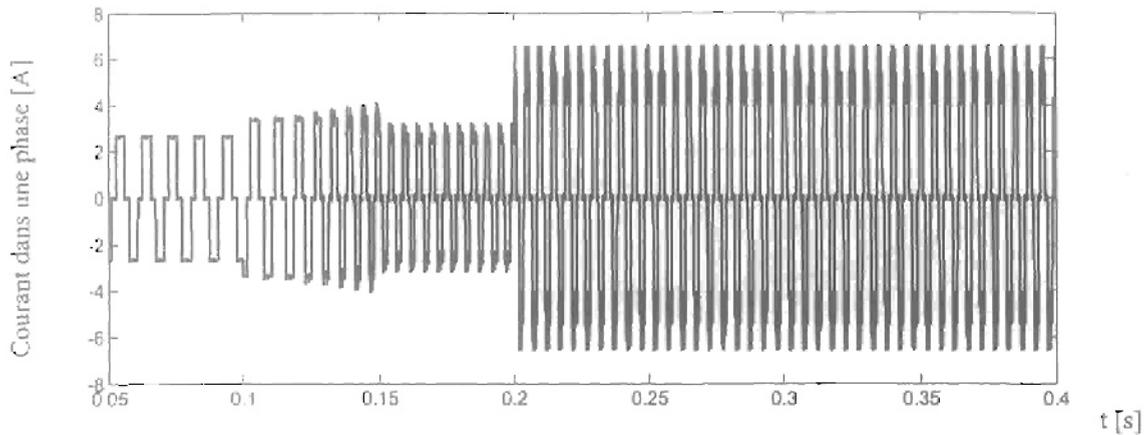


Figure 5.30 : allure d'un courant statorique

Les commutations entre les zones dans lesquelles les courants de la machine sont théoriquement constants font apparaître des pics sur le courant demandé à la source hybride. Ces pics se traduisent aussi sur la tension aux bornes des batteries.

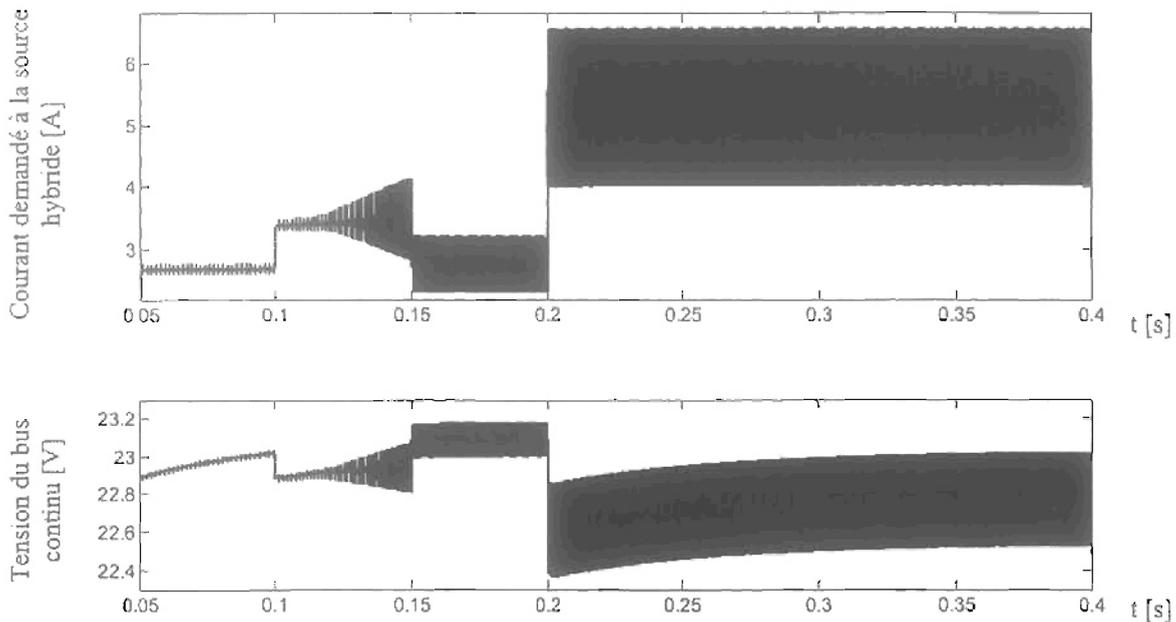


Figure 5.31 : évolution du courant demandé à la source hybride et de la tension batteries

Ici, les valeurs choisies pour le correcteur destiné à l'asservissement de la tension du bus continu conduisent à basse fréquence à une évolution lente et douce du courant de consigne donné à la pile.

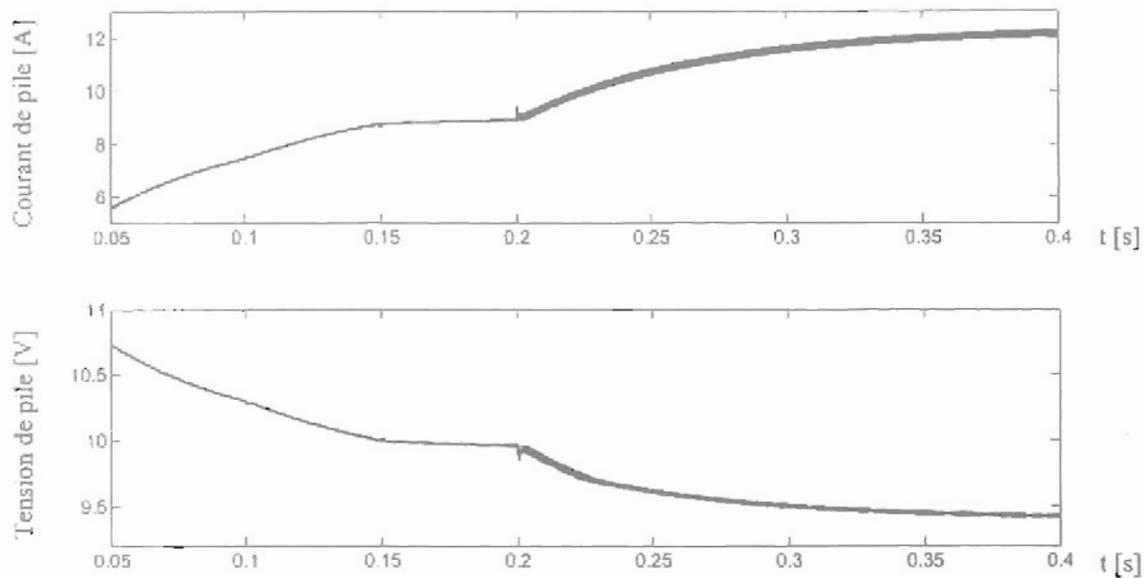


Figure 5.32 : évolution du courant et de la tension de pile

Les deux figures suivantes constituent un agrandissement de formes d'ondes déjà présentées ci dessus (courant dans une phase du moteur et courant demandé à la source hybride).

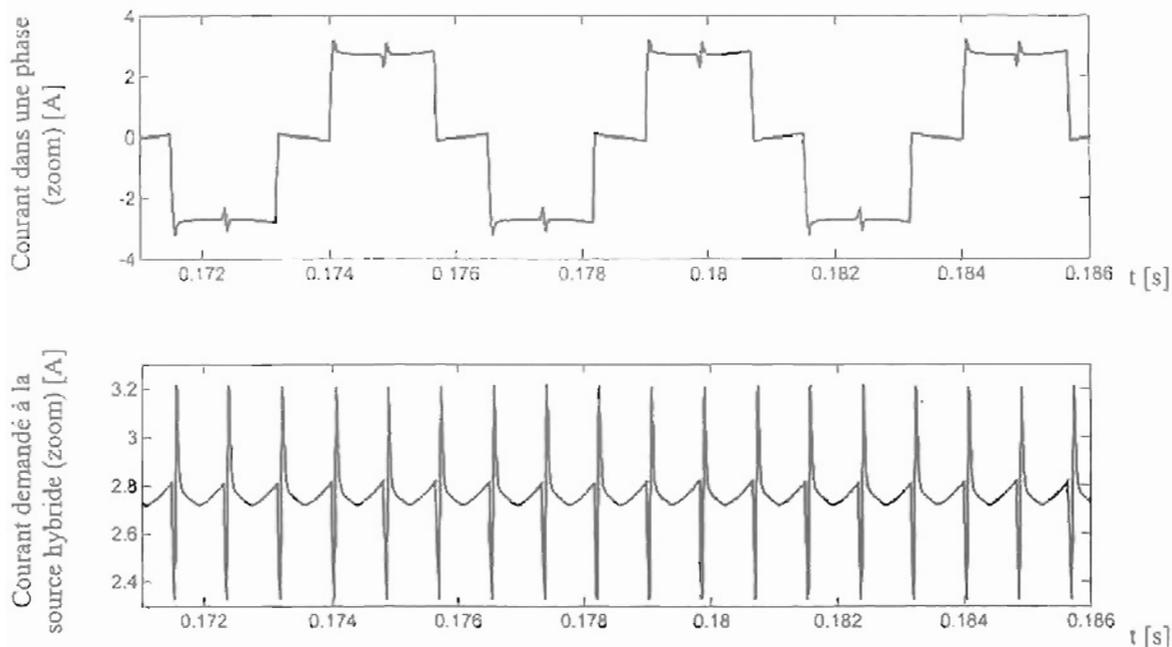


Figure 5.33 : évolution du courant dans une phase du moteur et de la tension batteries

Il reste encore à effectuer un calage plus précis des paramètres utilisés dans les modèles.

Les différents modèles « hautes fréquences » et « moyennes fréquences » développés (pour la pile et son convertisseur, pour les groupes motopropulseurs) nous permettront par la suite d'étudier la chaîne de traction d'un point de vue contrôle commande. Nous pourrons alors nous intéresser plus en profondeur à l'interaction électrique entre la pile et les convertisseurs. Pour des raisons liées au temps de calcul informatique, la durée des phénomènes simulés avec ce type de modèles ne pourra excéder quelques secondes. Pour étudier le comportement de la chaîne de traction sur des profils de mission temps – vitesse dont les durées peuvent atteindre

plusieurs dizaines de secondes, il est nécessaire de développer d'autres modèles, spécifiques à cette application.

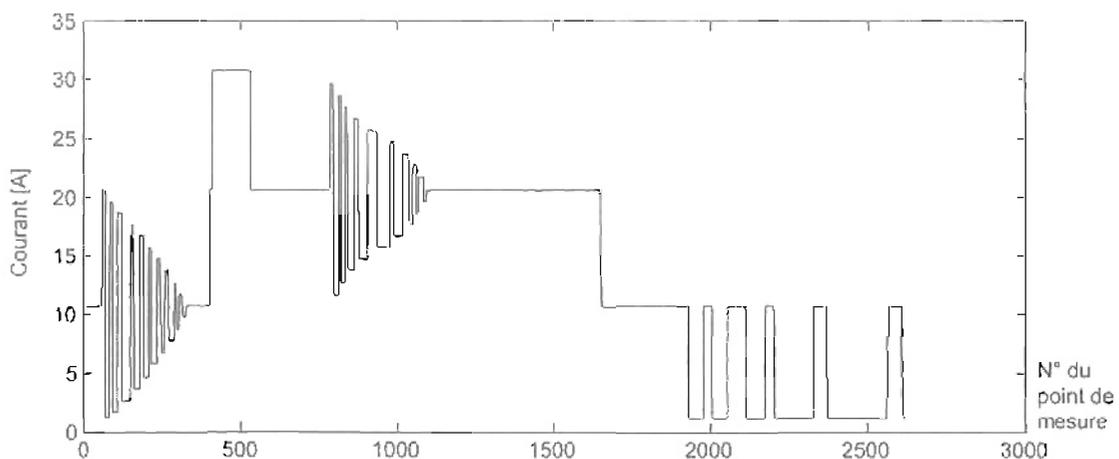
4.3 Simulation sur des profils de mission

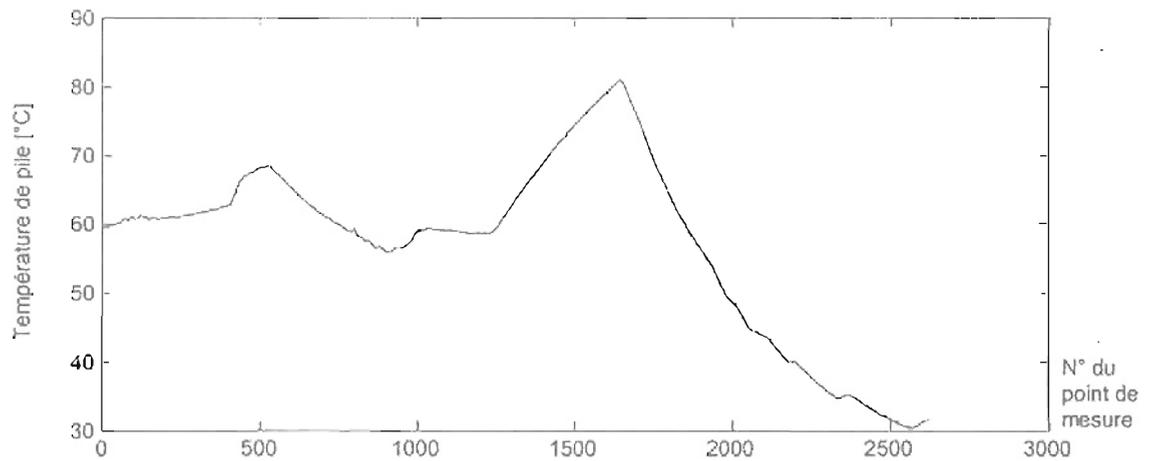
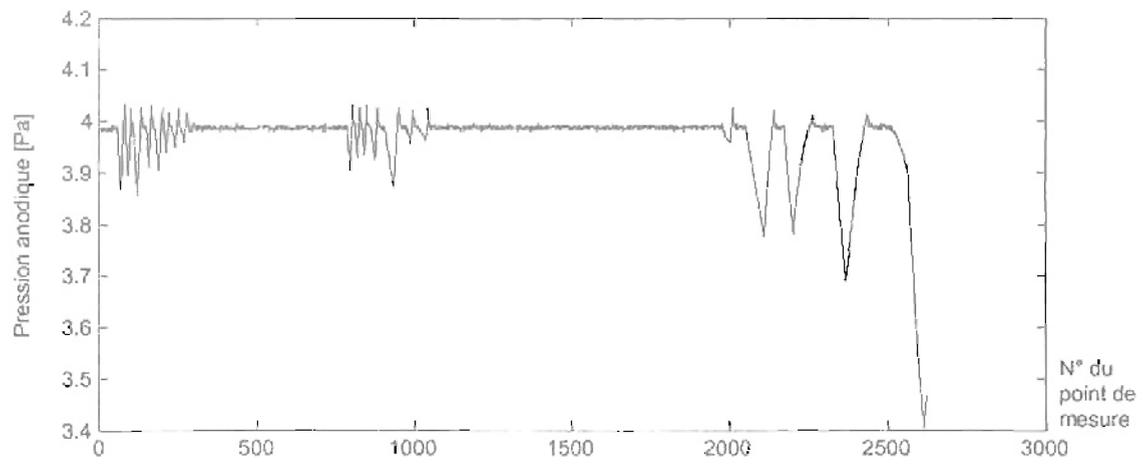
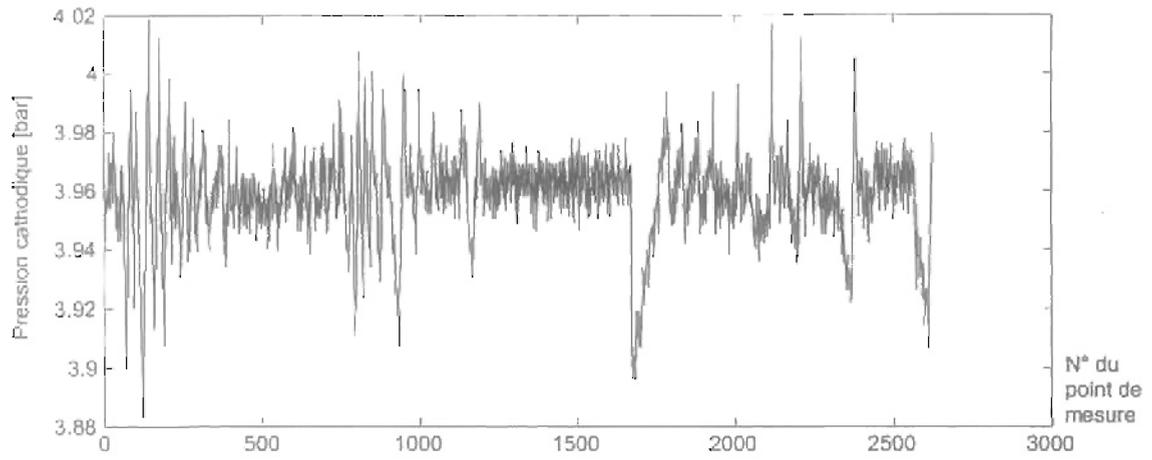
Un premier modèle de la chaîne de traction permettant des simulations sur des profils de mission a été développé. Pour le modèle de pile, nous avons recours à une courbe de polarisation statique exprimée à partir d'une loi semi-empirique. Pour le moteur à courant continu sans balai, nous adoptons un modèle dynamique simplifié et peu gourmand en temps de calcul.

4.3.1 La pile

Pour modéliser la pile, il est dans un premier temps envisageable d'utiliser la courbe de polarisation statique exprimée soit sous forme d'un tableau de points, soit sous forme d'une relation courant - tension semi-empirique dont les différents coefficients sont à déterminer. Il existe des plans d'expérience précis permettant d'estimer la valeur de ces coefficients. Nous avons pour le moment opté pour une méthode d'identification simple et rapide que nous décrivons.

Des essais ont été menés sur une pile du CEA qui ne comportait que 12 cellules. Les valeurs des pressions en hydrogène et oxygène dans les compartiments anodique et cathodique ont été fixées à 4 bars. Les débits des réactifs ont été ajustés au cours de l'essai en fonction du courant soutiré à la pile. Pour le calcul des débits, une stœchiométrie de 2 a été choisie. La pile a été soumise à des gradients de courant et sa réponse en tension a été mesurée. Les données collectées sont le courant de pile, les pressions anodique et cathodique, la température moyenne de la pile, la tension aux bornes du stack.





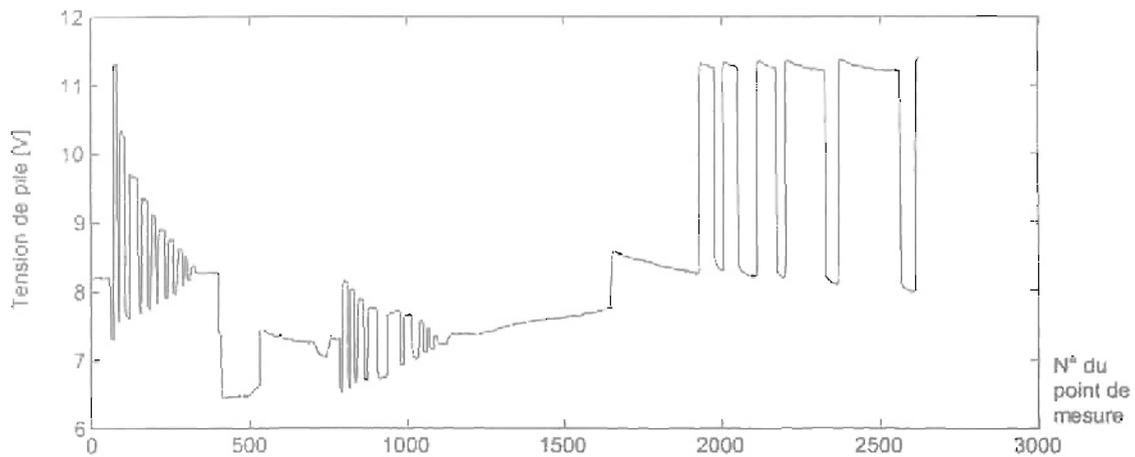


Figure 5.34 : évolution du courant, des pressions, de la température et de la tension de pile au cours d'un essai réalisé sur banc au CEA

Nous avons ensuite procédé à une identification multiparamétrique sous Matlab. Nous avons choisi d'exprimer la tension de pile de la manière suivante :

$$U(I) = \alpha_1 + \alpha_2 I + \alpha_3 I^2 + \alpha_4 T + \alpha_5 T^2 + \alpha_6 T I + \alpha_7 T \ln(P_{O_2}) + \alpha_8 T \ln(P_{H_2}) + \alpha_9 T \ln(I) + \alpha_{10} T \ln(T) \quad (5.3)$$

Les différentes grandeurs mesurées (courant, tension...) ont été stockées en mémoire et affectées à des variables (I, U...). Un programme permet de trouver les paramètres α_i et de tracer la tension calculée par le modèle. La figure suivante représente la tension de pile mesurée et la tension calculée à partir du modèle généré par la procédure d'identification.

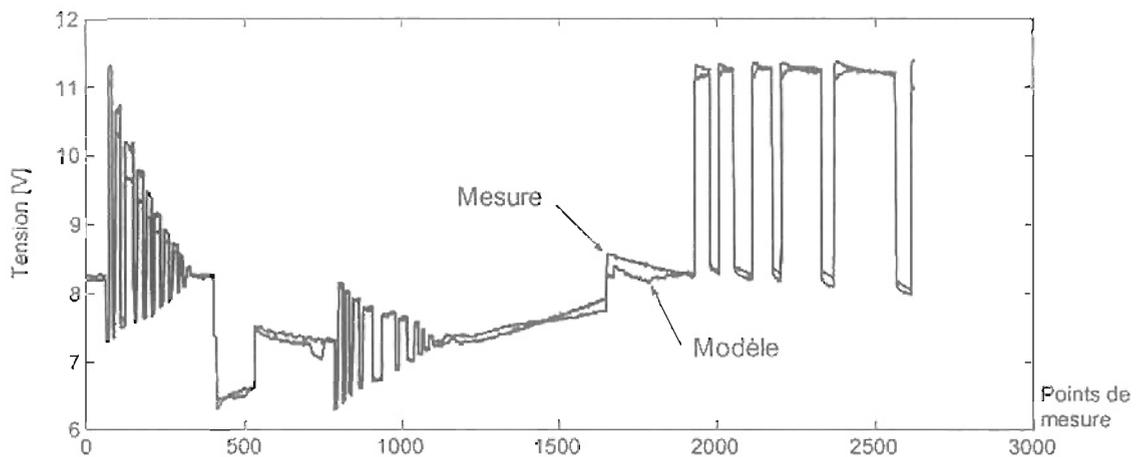


Figure 5.35 : tension de pile mesurée et tension de pile calculée

Il est également possible de procéder à une identification en ayant recours à une approche moins systématique : les paramètres de la relation courant – tension semi-empirique peuvent être ajustés sous Simulink à l'aide d'un modèle tel que celui figurant ci-après.

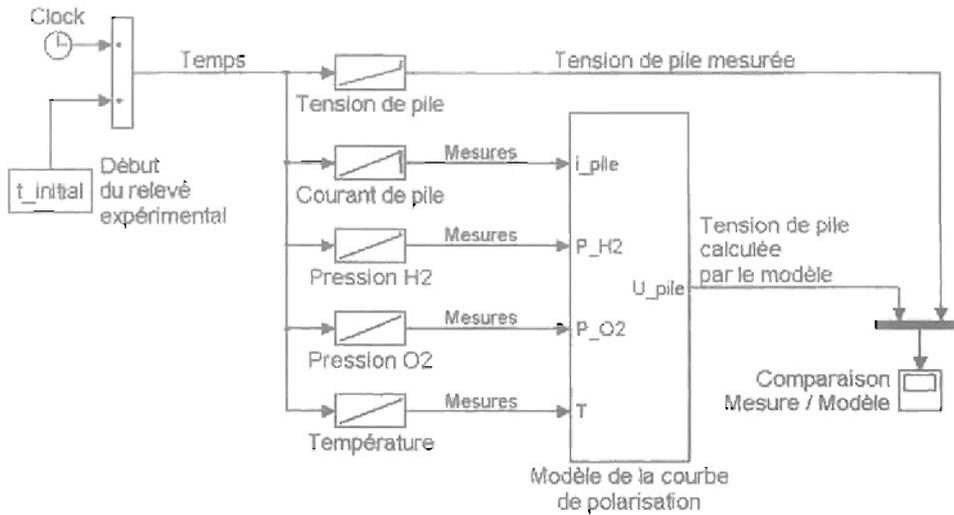


Figure 5.36 : schéma Simulink d'un modèle permettant une identification « manuelle » de la courbe de polarisation

Il est alors possible d'observer l'influence de chacun des paramètres α_i sur la tension de pile calculée.

4.3.2 Les groupes motopulseurs

Pour disposer d'un modèle dynamique du moteur à courant continu sans balai, intégrable dans un outil destiné à des simulations sur des profils de mission, nous avons été conduits à faire les hypothèses suivantes.

Les courants ont des formes idéales ; le phénomène de la commutation entre deux phases est donc négligé. Le déphasage entre les fondamentaux des courants et des tensions est nul. Dans cette configuration, le couple est maximal.

Ces hypothèses permettent d'adopter un modèle très simple pour la machine et son convertisseur. Ce modèle est très proche de celui qui est généralement utilisé pour modéliser la machine à courant continu, en automatique par exemple. Le modèle correspond en fait à un bras d'onduleur associé à une phase de la machine. Seules les amplitudes des courants et des tensions sont calculées ; on ne « dessine » pas les courants, ni les tensions triphasés. Par conséquent, la rapidité de calcul offerte par le modèle est grande.

La largeur du plat de la force électromotrice peut être prise en compte dans le modèle simplifié en calculant une valeur moyenne de la fem.

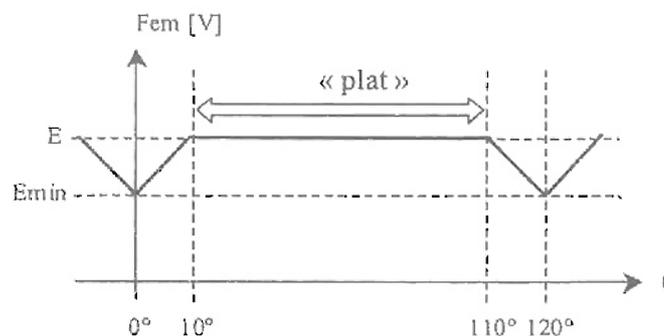


Figure 5.37 : allure de la fem (plat de 100°)

$$\text{Pour } \theta = 10 : \quad E_{\min} = -6E / 180 \times (180/18) + E = (2/3)E \quad (5.4)$$

$$\text{Dans le cas général : } E_{\min} = -6E / 180 \times [180 \times (120 - \text{plat}) / 360] + E = E \times \sigma \quad (5.5)$$

$$E_{\text{moy}} = E \times [\sigma + (1-\sigma) ((\text{plat} + 120) / 240)] \quad (5.6)$$

Le schéma du modèle de la machine est alors le suivant :

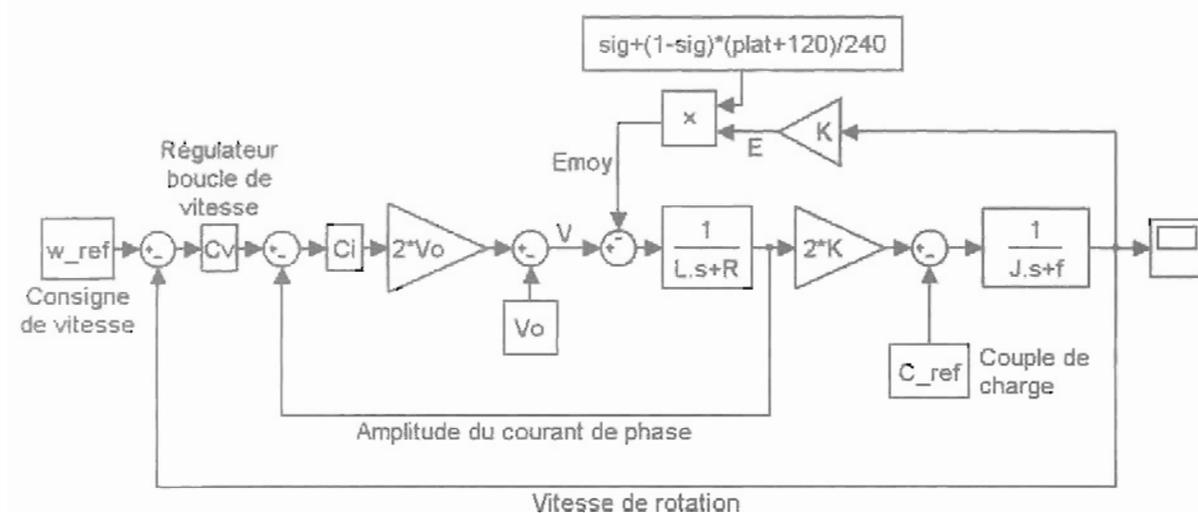


Figure 5.38 : schéma Simulink du modèle simplifié de machine à courant continu sans balai

Nous effectuons une comparaison entre les rendements issus des modèles triphasé et simplifié de la machine par le biais de deux cartographies réalisées dans le plan vitesse - couple. Dans les deux modèles, la largeur des « plats » des fem a été fixée à 100° .

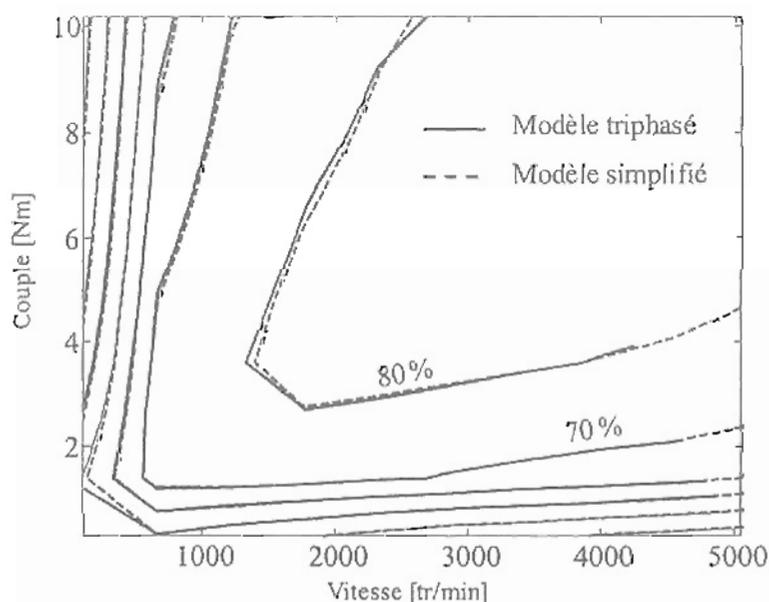


Figure 5.39 : comparaison entre les rendements issus des deux modèles, simulations réalisées avec les caractéristiques de la machine Parvex [cf Annexe 5.7]

La comparaison réalisée permet de dire que, d'un point de vue énergétique, les deux modèles donnent des résultats sensiblement équivalents. Les faibles différences entre les lignes de niveaux qui apparaissent sur la figure ci-dessus sont dues au phénomène de la commutation entre zones, pris en compte dans le modèle triphasé et ignoré dans le modèle simplifié ; les différences sont dues également aux correcteurs des boucles de régulation du modèle triphasé qui peuvent entrer en saturation pour des consignes de couple et de vitesse plus faibles que pour le modèle simplifié.

Le modèle simplifié sera utilisé dans le modèle global de la chaîne de traction conçu pour les simulation sur profils de mission.

4.3.3 Le modèle global de la chaîne de traction

Le modèle de la chaîne de traction s'apparente à celui qui a été décrit dans le chapitre 4.

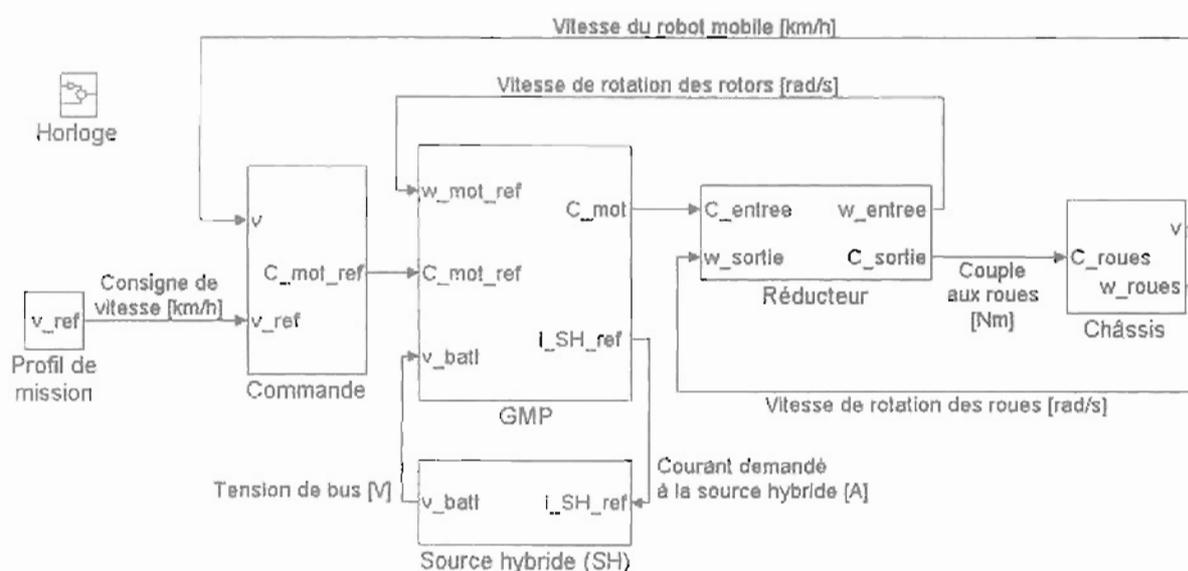


Figure 5.40 : niveau 1 du modèle de la chaîne de traction, développé sous Matlab-Simulink

Pour modéliser le convertisseur, nous avons eu recours au modèle moyen du hacheur. Les pertes dans celui-ci, mesurées expérimentalement, sont prises en compte par le biais d'un tableau indexé sur le courant délivré par la pile. D'un point de vue électrique, ces pertes sont modélisées par une résistance placée en parallèle sur le bus continu. Nous donnons ci-dessous le schéma du modèle correspondant à la source hybride.

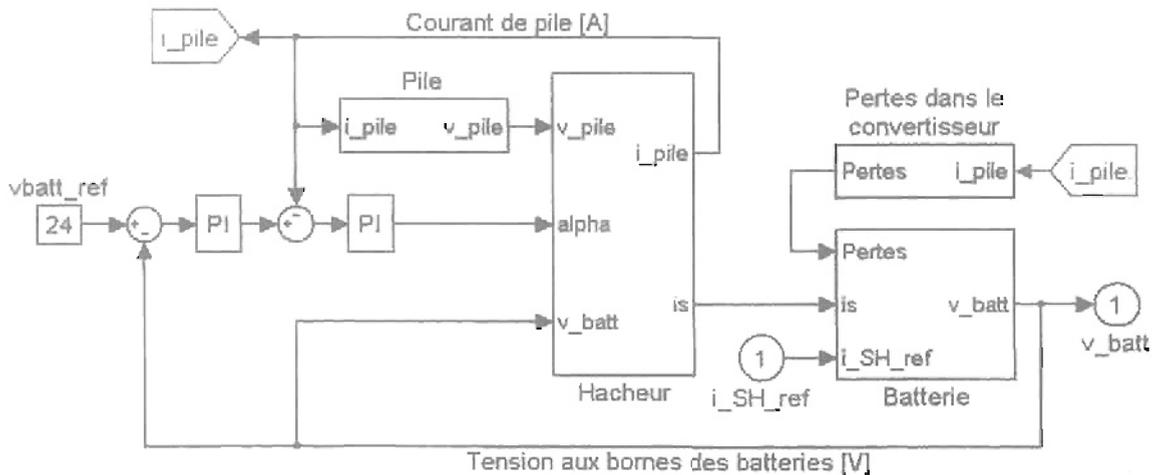


Figure 5.41 : schéma du modèle Simulink (niveau 1) correspondant à la source hybride

Le modèle de la chaîne de traction du démonstrateur fait encore l'objet de développements. Un calage des paramètres, relatifs aux moteurs et aux batteries, doit notamment être effectué. Une fois la phase de réalisation pratique du démonstrateur terminée, des mesures réalisées sur un parcours en utilisation réelle (évolution des grandeurs électriques, de la consommation, etc) devront permettre de valider et améliorer le modèle.

5 Conclusion et perspectives

Les différents organes composant la chaîne de traction du robot mobile ont été testés sur banc, d'abord séparément, puis ensemble. L'association pile à combustible – hacheur s'est faite sans problème majeur. Il reste à présent à réaliser l'assemblage final de tous les éléments et à les placer sur la coque du robot. Les améliorations ultérieures envisagées concernent d'abord le dispositif de surveillance des cellules de la pile. Nous souhaitons ensuite faire évoluer le concept de la source hybride : des supercondensateurs pourraient être intégrés à la chaîne de traction et une gestion de l'énergie serait alors mise en œuvre, permettant ainsi de tester les différentes stratégies proposées dans le chapitre 4. Il serait sans doute également intéressant d'alimenter la pile non plus en oxygène à partir d'un réservoir, mais en air au moyen d'un petit compresseur. Le hacheur parallèle mis en œuvre pourrait en outre, un jour, être remplacé par un convertisseur plus performant (convertisseur à résonance).

Pour ce qui est de la modélisation, il va sans dire que l'objectif est à terme de remplacer, dans le modèle de chaîne de traction destiné à des simulations sur des profils de mission, le modèle de pile à combustible utilisé actuellement (courbe courant – tension) par le modèle de pile PEM à canaux développé par le CEA [Schott].

Conclusion générale

Notre travail de thèse s'inscrit dans le cadre des études menées par le LEG depuis bon nombre d'années maintenant sur le véhicule électrique, avec pour perspective la mise au point d'une source énergétique venant relever le défi de l'autonomie. La pile à combustible s'avère être un dispositif bien adapté au cahier des charges de l'automobile de demain, qui doit suppléer le véhicule thermique. L'hybridation d'une source à pile à combustible par une autre source est un concept intéressant – en termes de coût, de rendement, d'encombrement notamment – qu'il faut étudier de près. C'est pourquoi nous avons orienté nos recherches dans ce sens, en privilégiant le développement d'un outil logiciel capable de répondre à nos nombreuses interrogations de manière souple et rapide. Il n'empêche qu'une mise en œuvre expérimentale est indispensable : elle permet à la fois la validation des investigations logicielles, la concrétisation de notre travail ainsi que sa médiatisation.

La mise en œuvre ou la compréhension d'une modélisation physique de groupe électrogène à pile combustible (GE à PAC) requiert des connaissances nombreuses et très diverses. Nous avons donc été souvent amenés, au cours de cette thèse, à nous intéresser à des aspects autres que ceux auxquels l'électricien est habituellement confronté. Nous avons dû élargir notre champ de compétences et acquérir un minimum de connaissances nous permettant de dialoguer avec les chercheurs des autres disciplines scientifiques : électrochimistes, hydrauliciens, informaticiens, etc. Le développement, le dimensionnement d'une chaîne de traction incluant un GE à PAC doit nécessairement se faire en concertation avec tous ces chercheurs. Une approche système est d'ailleurs rendue nécessaire par la complexité, le nombre des organes à modéliser et les choix technologiques effectués reposent sur des compromis imposés par les contraintes liées aux différents éléments de la chaîne de traction. Nous avons tenté d'acquérir une vision globale du système pile à combustible, ce qui nous permet de mieux savoir, par exemple, quels sont les phénomènes physiques à prendre en compte ou bien à négliger dans la mise au point de modèles de GE à PAC utiles aux électriciens. Cette démarche d'ouverture aux autres disciplines est très enrichissante mais elle présente néanmoins quelques risques. Tout d'abord, il faut veiller à ne pas trop dépasser son champ de compétences et il n'est pas forcément aisé de se définir des limites à ne pas franchir. D'autre part, l'électrochimiste, l'hydraulicien attendent de l'électricien qu'il réponde d'abord aux questions auxquelles eux-mêmes ne sont pas en mesure d'apporter des solutions. Ces chercheurs attendent aussi qu'on leur soumette des problèmes potentiels nouveaux, liés par exemple à l'association d'une pile avec un convertisseur d'électronique de puissance. En 1999, nous avons eu l'opportunité d'entamer une collaboration avec le CEA/DRT, qui grâce à son expérience dans le domaine de la modélisation notamment, est devenu en France un acteur majeur de la pile à combustible. Cette collaboration nous a d'abord permis de bénéficier de modèles multiphysiques d'un GE à PAC et d'outils de simulation sophistiqués. Nous n'avons par conséquent pas été amenés à devoir nous pencher trop rapidement sur les aspects hydrauliques, thermiques de la pile et nous n'avons pas été obligés d'y consacrer un temps important. Appréhender des équations liées à des phénomènes physiques que l'on ne connaît pas est une chose, bâtir un modèle en est une autre : l'hétérogénéité et le nombre élevé des variables à mettre en œuvre dans un modèle comparable à celui développé par le CEA font par exemple que les problèmes de causalité qui apparaissent, lors de la mise au point du modèle, ne sont pas simples à résoudre. Une méthodologie issue du bondgraph est un moyen pour y parvenir. Il est clair qu'il nous reste à acquérir et à développer des connaissances sur ces nombreux sujets. Le travail mené en partenariat avec le CEA nous a en outre permis de

mener des expériences sur des piles à combustibles et de disposer d'une pile autour de laquelle nous sommes en train de concevoir et construire un démonstrateur.

Le premier chapitre de cette thèse constitue une présentation générale de l'hydrogène et de la pile à combustible.

Le deuxième chapitre montre que c'est essentiellement la mise en perspective relative des constantes de temps variées, liées à des phénomènes physiques de natures différentes, qui permet de dégager des voies pour envisager plusieurs types de modélisation de la pile. Les différents modèles peuvent être développés aux fins suivantes : simulations de chaînes de traction sur des profils de mission temps – vitesse d'une durée supérieure à la dizaine de secondes, simulations destinées à aboutir à une meilleure connaissance des phénomènes physiques mis en jeu dans la pile, simulations permettant de retrouver les formes d'ondes dans les convertisseurs. Les différentes sortes de modèles évoquées dans cette partie ont été ensuite mises en œuvre dans les chapitre 4 et 5.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à la technologie des supercondensateurs ainsi qu'à leur modélisation parce qu'il nous semble qu'en conjuguant les caractéristiques de ce type de composant à celles des GE à PAC, il est possible d'aboutir à des sources hybrides performantes. D'autre part, les supercondensateurs et les piles à combustible présentent une similitude dans leur comportement physique dans la mesure où le mécanisme de la double couche régit à la fois les deux composants.

Le quatrième chapitre traite de la gestion de l'énergie au sein de sources hybrides composées d'un GE à PAC et d'un banc de supercondensateurs. Deux stratégies de gestion de l'énergie ont été mises en œuvre, en utilisant pour la chaîne de traction des modèles quasi-statiques issus du logiciel Advisor ; ce dernier s'est avéré être particulièrement bien adapté à l'étude des stratégies. La seconde stratégie est basée sur une minimisation instantanée de la consommation équivalente en carburant, avec maintien de l'état de charge des supercondensateurs. Nous avons pu constater que, pour les deux stratégies, le choix des paramètres conduisant à une consommation minimale dépend fortement du profil de mission suivi. L'intérêt de la seconde stratégie proposée réside avant tout dans la possibilité d'opérer une optimisation multicritère : la réduction de la consommation peut demeurer un objectif important mais d'autres critères comme la surveillance de la température de pile et de la charge en eau dans la membrane pourraient être pris en compte. Les simulations réalisées montrent que l'hybridation permet la récupération d'énergie au freinage, qu'elle permet au GE à PAC de fonctionner avec un meilleur rendement. Les supercondensateurs peuvent prendre en charge une partie des transitoires de puissance demandés par le groupe motopropulseur et lisser les variations de puissances demandées au GE à PAC. L'hybridation permet également le recours à un groupe électrogène plus réduit et donc moins cher. Le modèle dynamique et détaillé du GE à PAC développé par le CEA a ensuite été inséré dans un modèle complet de chaîne de traction à source hybride. Grâce à ce dernier, l'intérêt de l'hybridation peut être mis en avant par la simulation lors de certains phénomènes transitoires comme la montée en pression du volume d'air contenu dans la pile au démarrage. A terme, notre modèle devrait permettre d'étudier plus en profondeur les incidences de l'hybridation sur le dimensionnement de la pile, des auxiliaires et des circuits liés au refroidissement, à l'humidification. Il pourra servir à l'élaboration finale d'un outil d'aide à la décision destiné à concevoir des GE à PAC.

Le cinquième chapitre est consacré à un travail plus expérimental. Nous sommes en train d'équiper un prototype de robot mobile d'une source hybride PAC – batteries. Cette réalisation va permettre la validation du travail de modélisation et de simulation entrepris en commun par le CEA et par le LEG. Les objectifs étant aussi de mettre en avant, dans la pratique, les inconvénients, les avantages de l'hybridation et de cerner les difficultés

techniques relatives à la mise en œuvre d'un GE à PAC dans un petit véhicule. Dans ce chapitre, plusieurs modèles fréquentiels simplifiés de la pile sont présentés ; ils sont destinés à être utilisés en association avec les modèles topologique et moyen des convertisseurs électriques.

Le LEG développe également une activité relative à l'utilisation de la pile à combustible dans les applications stationnaires destinées à la production décentralisée de l'énergie, au soutien de réseau (thèses en cours de Guillaume Lefèvre et Ianko Valero). Des actions pourraient être menées dans le domaine des systèmes pile à combustible miniatures (actionneurs pour les micro-pompes destinées à l'alimentation en méthanol, mini-convertisseurs électriques...). Dans tous ces domaines, l'hybridation de la pile à combustible par des éléments intermédiaires de stockage de l'énergie peut présenter un intérêt important. Certains principes évoqués dans ce travail de thèse pourraient alors être adaptés à l'application envisagée.

Certes, la pile à combustible demeure un « dispositif de laboratoire » mais les recherches dont elle fait l'objet ne se cantonnent pas au seul domaine des matériaux qui la composent. Nombre d'études sont entreprises dans les laboratoires de physique appliquée tels que le nôtre : une étape a donc été franchie dans le développement de la PAC. Avec ses différentes technologies, ses combustibles potentiels variés, sa large gamme de puissance, la pile à combustible est devenue un convertisseur énergétique convoité dans bon nombre de secteurs industriels.

Bibliographie de l'introduction

[Ademe]

Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
<http://www.ademe.fr/>

[Benedittis]

Damien Benedittis
Etude et modèle électromagnétique de machine asynchrone pour alternateur démarreur
Thèse de doctorat INPG Génie électrique, juillet 2002

[Clefs CEA n°44]

Clefs CEA n°44 – Hiver 2000 2001 – Nouvelles technologies de l'énergie

[CO2 C-VELEC]

L. Antoine, F. Badin – INRETS
Evaluation du bilan CO₂ des filières hydrogène pour un autobus à pile à combustible
5^{ème} Colloque C-VELEC – Grenoble, 25 et 26 juin 2002

[Fonseca]

Armando Fonseca
Comparaison de machines à aimants permanents pour la traction de véhicules électriques et hybrides
Thèse de doctorat INPG Génie électrique, septembre 2000

[Galley]

R. Galley, C. Gatignol – Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique
Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible
<http://www.assemblee-nationale.fr/>

[Glaciologie]

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS/UJF Grenoble
<http://glaciog.ujf-grenoble.fr/>

[IFEN]

Institut français de l'environnement (IFEN)
<http://www.ifen.fr/>

[INRETS C-VELEC]

R. Joumard – INRETS
Les enjeux de la pollution de l'air des transports
5^{ème} Colloque C-VELEC – Grenoble, 25 et 26 juin 2002

[L'actualité chimique]

L'actualité chimique n°12 – L'hydrogène carburant de demain? – décembre 2001

[Ministère]

Ministère de l'écologie et du développement durable
<http://www.environnement.gouv.fr/>

[Thèse Badin]

F. Badin – INRETS
Contribution à la modélisation des transmissions hybrides thermiques électriques séries. Réalisation d'un bilan énergie - pollution en usage réel
Thèse de l'université de Savoie – spécialité Génie de l'environnement - 1997

[UE]

Commission européenne - Environnement
http://europa.eu.int/comm/environment/index_fr.htm

Bibliographie du chapitre 1

[AFH2]

Association française de l'hydrogène
Sur ce site, on trouve notamment le « Mémento de l'hydrogène ».
<http://www.afh2.org/>

[Alleau – C-VELEC]

Thierry Alleau – Association française de l'hydrogène
L'hydrogène; vecteur d'énergie du futur?
5^{ème} Colloque C-VELEC – Grenoble, 25 et 26 juin 2002

[Alphea]

M. Junker, L. Bocquet, M. Bendif, D. Karboviac
Alphea – Pôle de compétences sur l'hydrogène, à Forbach
L'hydrogène pour le transport sur route – réalisations et développements
Colloque Piles à combustible et Interfaces pour les transports
9 et 10 novembre 2000 à Belfort

[Ambassade]

Les Piles à Combustible Miniatures pour les Accessoires Electroniques Portables
Technologies et stratégies No. 22 Août - Oct. 2000
Ambassade de France aux Etats-Unis ; Mission Scientifique et Technologique

[Analyse énergétique - Poirot]

J.P. Poirot-Crouvezier
Analyse énergétique du véhicule à pile à combustible

[Bewag]

Bewag Innovationspark Brennstoffzelle
<http://www.innovation-brennstoffzelle.de/>

[Bezian]

J.J. Bezian, Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris
Systèmes de piles à combustible pour la cogénération – Etat de l'art
Rapport réalisé pour le compte de l'Ademe – octobre 1998

[Clefs CEA]

F. Jousse, J. Granier
Vers de nouveaux concepts de plaques bipolaires
Clefs CEA n°44 – p 56

[Corgier]

David Corgier – Irisbus France
Contraintes techniques des systèmes piles à combustible pour les applications autobus
Actes du colloque GEVIQ 2002 – Marseille , 12 et 13 juin 2002

[Diard]

J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella
Cinétique électrochimique
Hermann – Editeurs des sciences et des arts

[DRU Toulouse]

Julian B. van der Merwe
Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell : installation, testing and modelling
Diplôme de Recherche Universitaire – INPT ENSEEIHT LEEI – Juin 2002

[ERD]

Energy Related Device ([http:// www.mhtx.com](http://www.mhtx.com))

- [FC syst. explained]
James Larminie, Andrew Dicks
Fuel Cell Systems Explained
John Wiley & Sons, Ltd – réimprimé en novembre 2000
- [Fraunhofer Institut]
<http://www.fraunhofer.de/>
- [Fuel cell handbook]
Fuel cell handbook (fifth edition)
By EG&G Services Parsons, Inc. - Science Applications International Corporation
U.S. Department of Energy - Office of Fossil Energy - National Energy Technology
Laboratory, October 2000
- [Gallet]
R. Galley, C. Gatignol
Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique
Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible
<http://www.assemblee-nationale.fr/>
- [Green Power]
S. Thomas, M. Zalbowitz – Los Alamos National Laboratory
Fuel cells – Green Power
www.education.lanl.gov/resources/fuelcells
- [J. de Phys. IV]
C. Lamy, J.-M. Léger – Laboratoire de Chimie I, Université de Poitiers
Les piles à combustible : application au véhicule électrique
- [L'actualité chimique]
L'actualité chimique – n°12 décembre 2001
L'hydrogène carburant de demain
- [Le vaporeformage catalytique]
F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez
Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACOO) – Université de Poitiers
Le vaporeformage catalytique : un vieux procédé pour une solution nouvelle
Colloque Piles à combustible et Interfaces pour les transports
9 et 10 novembre 2000 à Belfort
- [MAN]
Prototype de bus à PAC MAN
<http://www.brennstoffzellenbus.de>
- [PAC mini]
S. Valette – Direction de la recherche technologique, CEA Grenoble
Des piles à combustible miniaturisées
Clefs CEA n°44 – Hiver 2000 2001 – Nouvelles technologies de l'énergie
- [Plate-forme nationale d'essais]
J. M. Kauffmann, X. François, G. Rey
Plate-forme nationale d'essais de piles à combustible pour des applications transports
5^{ème} Colloque C-VELEC – Grenoble, 25 et 26 juin 2002
- [Pourcelly]
G. Pourcelly, A. Oikonomou, C. Gavach, H. D. Hurwitz
Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in
perfluorosulphonic membranes
J. Electrochemical. Chem. , vol. 287, pp 43-59, (1990)

[Prigent]

Michel Prigent – Institut Français du Pétrole

Les piles à combustible – Etat du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000

[Soutenance Thèse Poirot]

J.P. Poirot-Crouvezier

Modélisation de la réponse énergétique d'une pile à combustible et du groupe électrogène associé

Soutenance de thèse INPG réalisée au CEA Grenoble (2000) pour PSA Peugeot Citroën

[Thèse Bultel]

Y. Bultel

Modélisation des couches actives d'électrodes volumiques de piles à combustibles à membrane échangeuse de protons

Thèse de doctorat INPG – préparée au LEPMI et soutenue en 1997

[Thèse Gerbaux]

Luc Gerbaux

Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène air et validation expérimentale

Thèse de doctorat INPG – préparée au CEA Grenoble et soutenue en 1996

[T. Pascal]

T. Pascal

Dispositif de mesure d'impédance d'une Pile à Combustible par spectroscopie

Rapport de stage de fin d'études du cycle ingénieur ENSIEG. Juin 2000.

[Vp_stack]

P. Baurens, J.P. Poirot-Crouvezier

Simulation des piles à combustible (type PEMFC) et des groupes électrogènes à PAC dédiés à la traction électrique : les modèles Vp_stack et Vp_syst du CEA, des modèles de conception et de prédiction pour les industriels de la traction électrique

Bibliographie du chapitre 2

[Amphlett]

J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, T.J. Harris
Performance modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell –
Mechanistic Model Development. Technical papers – Electrochemical science and
technology. J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 1, Janvier 1995

[Bernardi 137]

D.M. Bernardi, J. Electrochem. Soc., 137, 3344 (1990)

[Bernardi 139]

D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., 139, 2477 (1992)

[Buchi]

F.N. Buchi, G. Scherer

Resistance measurement of Nafion 117 membrane in polymer Electrolyte Fuel Cell.
Journal of Electroanalytical Chemistry 404 (1996)

[Bultel Belfort]

Y. Bultel, J.P. Diard, B. Le Gorrec

Study of the impedance of a PEM fuel cell under load, Colloque Piles à Combustible et
Interfaces pour les transports. Belfort. Novembre 2000.

[Candusso IECON'02]

D. Candusso, A. Walter, S. Bacha, E. Rullière

Modelling, control and simulation of a fuel cell based power supply system with
energy management. IEEE IECON'02 (Industrial Electronics Conference) - du 5 au 8
novembre 2002 à Séville

[Candusso Geviq'2002]

D. Candusso, I. Valero, A. Walter, S. Bacha, E. Rullière, B. Raison

Modélisation, contrôle et simulation d'un système pile à combustible destiné à une
application stationnaire. Colloque GEVIQ'2002 (Génie Electrique, Vie et Qualité) - 12
et 13 juin 2002 à Marseille

[DEA Soulier]

R. Soulier. Mesure des densités de courant, DEA INPG Génie électrique

[DEA Tran Anh Tuan]

Tran Anh Tuan - Modélisation et commande de systèmes de la pile à combustible pour
des applications statiques. DEA Génie Electrique – INPG, juin 2002

[DEA Walkiewicz]

Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à
membrane échangeuse de protons

DEA Electrochimie INPG de S. Walkiewicz – LEPMI 2001

[Diard]

J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella

Cinétique électrochimique

Hermann – Editeurs des sciences et des arts

[EVS18 impédance]

D. Candusso, T. Pascal, E. Rullière, P. Baurens

Impedance measurement of a proton exchange membrane fuel cell

Electric Vehicle Symposium 18 - du 20 au 24 octobre 2001 à Berlin

[FC sys. explained]

James Larminie, Andrew Dicks

Fuel Cell Systems Explained - John Wiley & Sons, Ltd – réimprimé en novembre 2000

- [Fuller]
T.F. Fuller, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 140, 1218 (1993)
- [Hartmut]
Hartmut Wendt, Gerhard Kreysa, traduction française de J.F. Fauvarque
Génie électrochimique – Principes et procédés
Industries Techniques, série chimie – Dunod
- [Kim]
J. Kim, S.M. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin
Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation - J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.8, 1995, pp. 2670-2674.
- [Mosdale]
R. Mosdale
Etude et développement d'une pile à combustible hydrogène/oxygène en technologie électrolyte polymère solide – Thèse INPG, Grenoble 1992
- [Poirot – Modélisation dynamique]
J.P. Poirot-Crouvezier, P. Baurens, D. Levrard
Modélisation dynamique d'une pile à combustible De Nora destinée au véhicule électrique. Proceedings du Millénaire de l'hydrogène – 10^{ème} conférence canadienne sur l'hydrogène, Québec, 2000.
- [Schott n°2001/99]
P. Schott - Note technique CEA DTEN n°2001/099
- [Springer]
T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld
Polymer electrolyte fuel cell model – J. Electrochem. Soc., vol. 138, n°8 p 2334 (1991)
- [Thèse Bultel]
Yann Bultel
Modélisation des couches actives d'électrodes volumiques de piles à combustibles à membrane échangeuse de protons. Thèse de doctorat INPG – préparée au LEPMI et soutenue en 1997
- [Thèse Gerbaux]
Luc Gerbaux
Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène air et validation expérimentale. Thèse de doctorat INPG – préparée au CEA Grenoble, 1996
- [Thèse Marchand]
M. Marchand
Gestion de l'eau dans les piles à combustibles
Thèse de doctorat INPG – préparée au CEA et soutenue en 1998
- [Thèse Nugues]
S. Nugues
Mesure de l'état de charge d'une batterie par coulométrie corrigée par impédancemétrie. Thèse INP Grenoble. 1996.
- [T. Pascal]
T. Pascal
Dispositif de mesure d'impédance d'une Pile à Combustible par spectroscopie. Rapport de stage de fin d'études du cycle ingénieur. Juin 2000.
- [T. Pascal – rapport de fin de contrat]
T. Pascal
Spectroscopie d'impédance sur une Pile à Combustible de 5 kW. Rapport de fin de contrat LEG/CEA. Octobre 2000.

Bibliographie du chapitre 3

- [ABB]
ABB-PSI-Leclanché ; <http://www1.psi.ch/>
- [Andrieu]
Principe, caractéristiques et applications des supercondensateurs
Xavier Andrieu, Alcatel Alstom Recherche
C-VELEC 97, 3^{ème} colloque du Club Véhicule Electrique de l'ENSIEG
- [Ayad]
M. Y. Ayad, I. Rasoanarivo, S. Raël, B. Davat (GREEN Nancy)
Association de convertisseurs multiniveaux et de supercondensateurs dans une alimentation continue réversible et isolée
Electronique de Puissance du Futur (EPF), 2000
- [Bärtsch]
M. Bärtsch, J-C. Sauter, R. Kötz
Testing of supercapacitors at PSI
PSI Scientific Report 2000, Volume V, General Energy, p. 78, mars 2001
- [Belhachemi EPF2000]
F. Belhachemi, S. Raël, B. Davat (GREEN-INPL)
Modélisation énergétique des supercondensateurs à couche double électrique
Electronique de Puissance du Futur (EPF), 2000
- [Belhachemi IAS 2000]
F. Belhachemi, S. Raël, B. Davat (GREEN-INPL)
A physical based model of power electric double-layer supercapacitors
IEEE-IAS 2000
- [Buller EVS18]
S. Buller, E. Karden, D. Kok, R. W. De Doncker
Université d'Aix-la-Chapelle (Aachen), Ford Research Center à Aix-la-Chapelle
Simulation of Supercapacitors in highly dynamic Applications
Electric Vehicle Symposium 18, Berlin 2001
- [Buller IAS2001]
S. Buller, E. Karden, D. Kok, R. W. De Doncker
Université d'Aix-la-Chapelle, Ford Research Center à Aix-la-Chapelle
Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy
IEEE-IAS 2001
- [Burke]
A.F. Burke, J.M. Evans – Institut of Transportation Studies,
University of California, Davis
Experimental Evaluations of Packaged Electrochemical Capacitors for Electric and Hybrid Vehicle Applications
- [Candusso IECON02]
D. Candusso, I. Valero, A. Walter, S. Bacha, E. Rullière, B. Raison
Modelling, control and simulation of a fuel cell based power supply system with energy management, IEEE IECON'02 (Industrial Electronics Conference) - du 5 au 8 novembre 2002 à Séville

- [DEA Arnaud]
Emmanuel Arnaud
Dimensionnement, montage et mise en service d'un hacheur deux quadrants à IGBT pour le système de stockage d'énergie électrique d'un système d'entraînement hybride pour bus de transport urbain.
Rapport de DEA INPG effectué chez Siemens à Erlangen, 1999
- [DEA Candusso]
Denis Candusso
Véhicule électrique à source hybride, DEA Génie Electrique INPG, juin 1998
- [DEA Crébier]
J.C. Crébier
Power capacitors : test facility design and beginning of study
Thesis at University of Toronto, DEA INPG 1995
- [De Levie]
R. De Levie, in : P. Delahay (ed.), Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 6, 1967, pp. 329, Interscience Publishers, New York
- [Diard]
J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella
Cinétique électrochimique
Hermann - Editeurs des sciences et des arts
- [Durand]
R. Durand - LEPMI
Matériaux pour supercondensateurs
- [Electronique]
Le supercondensateur se décline en batterie
Electronique - mars 2002 n°122
- [Hahn]
M. Hahn, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, M. Carlen (ABB), Ch. Ohler (ABB), E. Krause (Leclanche)
A 24 V bipolar supercapacitor for high power applications
PSI Scientific Report 1999, Volume V, General Energy, p. 79, mars 2000
- [Heinemann]
Detlef Heinemann, Dietrich Naunin Gregor Petsch
SPE Technik Akademie Berlin, Technische Universität Berlin
Ultracaps in power-assist applications in battery powered electric vehicles - implications on energy management systems
Electric Vehicle Symposium 18, Berlin 2001
- [Kötz]
R. Kötz*, M. Carlen**
Principles and applications of electrochemical capacitors
* Paul Scherrer Institut, General Energy Research Department, CH-5232 Villigen, Switzerland
** ABB Corporate Research, CH-5405 Baden/Dättwil, Switzerland
Electrochimica Acta 45 (2000) 2483-2498
- [Lallemand]
R. Lallemand, J. Kauv, G. Coquery (INRETS Arcueil)
Caractérisation électrique des supercondensateurs pour les applications dans les transports collectifs. Définition et méthodologie proposées
Electronique de Puissance du Futur (EPF), 2000

- [Le Goff]
Philippe Le Goff
Les Supercondensateurs (Mise à jour : Sept. 1999 – version 2.0)
<http://pl.legoff.free.fr/>
- [Lott]
J. Lott, H. Späth (Université de Karlsruhe)
Double layer capacitors as additional power source in electric vehicles
Electric Vehicle Symposium 18, Berlin 2001
- [Meng EPE2001]
B.L. Meng, H. Gualous, D. Bouquain, A. Djerdir, A. Berthon, J.M. Kauffmann
L2ES-IGE, CREEBEL
Thermal modelling and behaviour of ultracapacitors for electric vehicle applications
EPE 2001, Graz
- [Mestre]
P. Mestre
Etude et simulation d'un véhicule électrique à moteur synchrone monosource ou équipé de supercondensateurs. Thèse de doctorat INPT, juin 1997.
- [Pereira]
G. Pereira, P. Bartholomeus, P. Le Moigne, C. Rombaut, P. Van Berten, G. Poli
Transport urbain sans caténaire et nouvelles techniques de stockage
Colloque Piles à combustible et Interfaces pour les transports
9 et 10 novembre 2000 à Belfort
- [Rufer]
A. Rufer, P. Barrade
A supercapacitor based energy storage system for elevators with soft commutated interfaces, IEEE IAS Annual meeting, octobre 2001, Chicago II. USA
- [Saft]
Ph. Desprez, G. Barrailh, L. Moreau, B. Pichon, D. Rochard, C. Jehoulet (SAFT)
Un tampon de puissance pour sources d'énergie
Colloque Piles à combustible et Interfaces pour les transports
9 et 10 novembre 2000 à Belfort
- [Schneuwly]
A. Schneuwly, V. Hermann, R. Gallay
High performance double-layer Capacitor for Automotive Applications
Electric Vehicle Symposium 18, Berlin 2001
- [site PSI]
Paul Scherrer Institut
http://ecl.web.psi.ch/Publications/Publ_SC.html
- [Zubieta IAS 97]
R. Bonert, L. Zubieta (Université de Toronto)
Measurements techniques for the evaluation of double-layer power capacitors
IEEE-IAS 1997, New Orleans, October 1997, pp 1097-1100
- [Zubieta IAS 98]
R. Bonert, L. Zubieta (Université de Toronto)
Characterization of double-layer power capacitors (DLCs) for power electronics applications
IEEE-IAS 1998, Saint-Louis, October 1998, pp 1149-1154

Bibliographie du chapitre 4

[ADVISOR]

ADVISOR – ADvanced Vehicle SimulatOR
National Renewable Energy Laboratory DOE USA
<http://www.ctts.nrel.gov/analysis/>

[Baurens Poirot C'VELEC]

Pierre Baurens, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier
Simulation des piles à combustible (type PEMFC) et des groupes électrogènes à PAC dédiés à la traction électrique : les modèles Vp_stack et Vp_syst du CEA, des modèles de conception et de prédiction pour les industriels de la traction électrique
C'VELEC 99 – Véhicule électrique et véhicule hybride, solutions actuelles et perspectives – 3 et 4 novembre 1999 à Grenoble

[Beguery]

P. Beguery
Renault – Direction de la recherche – Département Energie de Substitution
Problématique de la gestion d'énergie pour véhicule hybride
C'VELEC 99 – Véhicule électrique et véhicule hybride, solutions actuelles et perspectives – 3 et 4 novembre 1999 à Grenoble

[Bruce Lin]

Bruce Lin
Conceptual design and modeling of a fuel cell scooter for urban Asia
Master's Thesis - Princeton University, 1999
<http://www.spinglass.net/scooters/>

[Candusso Belfort]

Denis Candusso, Elisabeth Rullière, Jean-Paul Yonnet, Pierre Baurens
Simulation d'un véhicule électrique à source hybride pile à combustible – éléments intermédiaires de stockage de la puissance
Colloque Piles à combustible et interfaces pour les transports – 9 et 10 nov 2000 à Belfort

[Candusso C'VELEC]

D. Candusso, E. Rullière, P. Baurens, J.P. Poirot-Crouvezier, P. Schott
Modélisation dynamique d'un véhicule à pile à combustible
5^{ème} colloque C'VELEC à Grenoble, juin 2002

[Candusso EVS18]

Denis Candusso, Elisabeth Rullière, Seddik Bacha
Modelling of a fuel cell hybrid power source for a small electric vehicle
Electric Vehicle Symposium 18 – du 20 au 24 oct 2001 à Berlin

[Candusso UPEC]

Denis Candusso, Elisabeth Rullière, Emmanuel Toutain
A fuel cell hybrid power source for a small electric vehicle
Universities' Power Engineering Conference (UPEC) – 12, 13 et 14 sept 2001 à Swansea UK

[EPCOS]

EPCOS – Components on line
<http://www.epcos.com>

[Friedman]

D.J. Friedman

Maximizing direct-hydrogen PEM fuel cell vehicle efficiency: is hybridization necessary ?

Presented at the SAE International Congress and Exposition, 1-4 March 1999

Published in : Fuel Cell Power for Transportation (SP-1425), SAE# 1999-01-0530, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1999.

[Johnson]

V. Johnson, K. Wipke, D. Rausen

HEV Control Strategy for Real-Time Optimization of Fuel Economy and Emissions, FutureCar Congress 2000, Washington

[Ogburn]

M. J. Ogburn

Systems integration, modeling, and validation of a fuel cell hybrid electric vehicle

Thesis submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University

Master of Science in Mechanical Engineering, May 2000

[Paganelli EVS15]

G. Paganelli, J.J. Santin, T.M. Guerra, A. Noël, M. Delhom, E. Combes, J.E. Guy, Conception and control of parallel hybrid car powertrain, EVS 15 à Bruxelles, 1998

[Schott Belfort]

Pascal Schott, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Pierre Baurens

Modélisation et simulation de la source d'énergie à pile à combustible du véhicule hydro-gen

Colloque Piles à Combustible et Interfaces pour les transports – 9 et 10 novembre 2000 à Belfort

[Thèse Paganelli]

G. Paganelli

Conception et commande d'une chaîne de traction pour véhicule hybride parallèle thermique et électrique

Thèse de Doctorat de l'Université de Valenciennes et du Haut-Cambresis – septembre 1999

[Wipke EVS18]

Keith Wipke, Tony Markel, Doug Nelson

Optimizing energy management strategy and degree of hybridization for a hydrogen fuel cell SUV

Electric Vehicle Symposium 18 – du 20 au 24 oct 2001 à Berlin

[Zubieta IAS98]

L. Zubieta, R. Bonert

IEEE-IAS'98 Conference, 1149-1154



Bibliographie du chapitre 5

[Cours S. Bacha]

S. Bacha, Modélisation et commande des structures de l'électronique de puissance, cours donné à l'ENSIEG en 3^{ème} année option EPTE et en DEA Génie Electrique INPG.

[EIVD-IESE]

Site de Ecole d'ingénieurs du Canton de Vaud et de l'Institut d'Energie et Systèmes Electriques

Réalisation de bateaux mus par pile à combustible

<http://www.eivd.ch/iese/Projets/Hydroxy/hydroxy.html>

[Mariotti]

P. Mariotti Nesurini (Ecole d'ingénieurs du Canton de Vaud, IESE, Suisse)

Réalisation d'un élévateur de tension 12 à 24 V pouvant transférer une puissance de 500 W – IESE – janvier 2002

[Maxon]

http://www.maxonmotor.com/index_a.cfm

<http://www.mdpmotor.com/>

[Mithra]

Plateforme du robot « type A » - Notice d'installation et d'utilisation, version 2, 20/04/89 - DM développement SA

[Nachin]

C. Nachin

Prolongateur d'autonomie à pile à combustible pour petit véhicule électrique

Projet de fin d'études ENSIEG, juin 2002 - Grenoble

[Schott n°2001/99]

P. Schott

Note technique CEA DTEN n°2001/099

[Thèse Menu]

C. Menu

Machines synchrones à fem trapézoïdales : autopilotage et contrôle de couple numériques. Etude et simulation de différentes stratégies de commande.

Thèse de doctorat en Génie Electrique INPG, 1989

[Thèse Moutin-Luyat]

J. Moutin-Luyat

Etude, réalisation et essais d'un prolongateur d'autonomie au véhicule électrique

Mémoire de diplôme d'ingénieur CNAM, Grenoble 1996

[Thèse Trouche]

N. Trouche

Roue intégrée pour robots mobiles autonomes

Thèse de Doctorat en Génie électrique INPG, février 1991

[Xinxiang]

Xinxiang Yan, Dean Patterson

Improvement of drive range, acceleration and deceleration performance in an electric vehicle propulsion system.

30th Annual IEEE - PESC 1999 - Volume2 – p 638 à 643

Sommaire des annexes

	Page
Annexe à l'introduction : l'effet de serre	171
Annexe 1.1 : quelques données supplémentaires sur l'hydrogène	173
Annexe 1.2 : des exemples d'applications possibles	176
Annexe 1.3 : les acteurs de la filière hydrogène et de la PAC	178
Annexe 1.4 : les différents types de PAC	180
Annexe 1.5 : la membrane d'une pile PEM	182
Annexe 2.1 : calcul de l'impédance faradique	184
Annexe 3.1 : trois modèles de la double couche	187
Annexe 3.2 : caractérisation des supercondensateurs	191
Annexe 3.3 : convertisseur pour banc de supercondensateurs	194
Annexe 5.1 : plans du robot mobile	199
Annexe 5.2 : quelques photos du convertisseur et du robot	200
Annexe 5.3 : structures et commandes du moteur à courant continu sans balai	202
Annexe 5.4 : commutation entre la zone 2 et la zone 3 commande bipolaire	206
Annexe 5.5 : fonctionnement de l'onduleur commande bipolaire	207
Annexe 5.6 : fonctionnement de l'onduleur commande unipolaire	208
Annexe 5.7 : caractéristiques des machines DC brushless	209

Annexe à l'introduction : l'effet de serre

L'énergie solaire qui parvient au sol réchauffe la terre et se transforme en rayons infrarouges. Les gaz présents dans l'atmosphère piègent une partie de ces rayons qui tendent à la réchauffer. Ainsi, en terme de puissance, la terre reçoit en moyenne un peu plus de 240 W/m^2 [Clefs CEA n°44]. Sans effet de serre, la température moyenne serait de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ et peu d'eau serait sous forme liquide. Cet effet a donc une influence bénéfique puisqu'il permet à notre planète d'avoir une température moyenne de $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, depuis le début de l'ère industrielle, l'homme a rejeté dans l'atmosphère des gaz (CO_2 , méthane, oxydes d'azote...) qui augmentent artificiellement l'effet de serre.

Pour estimer le taux de CO_2 avant 1750, les chercheurs du Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement (Grenoble) ont étudié la composition des bulles d'air prises dans les glaces dont les couches successives peuvent être datées [Glaciologie]. D'autres méthodes concordent pour indiquer qu'en 1750 le taux de CO_2 dans l'air était d'environ 280 ppm. En 2000, ce taux est de 370 ppm.

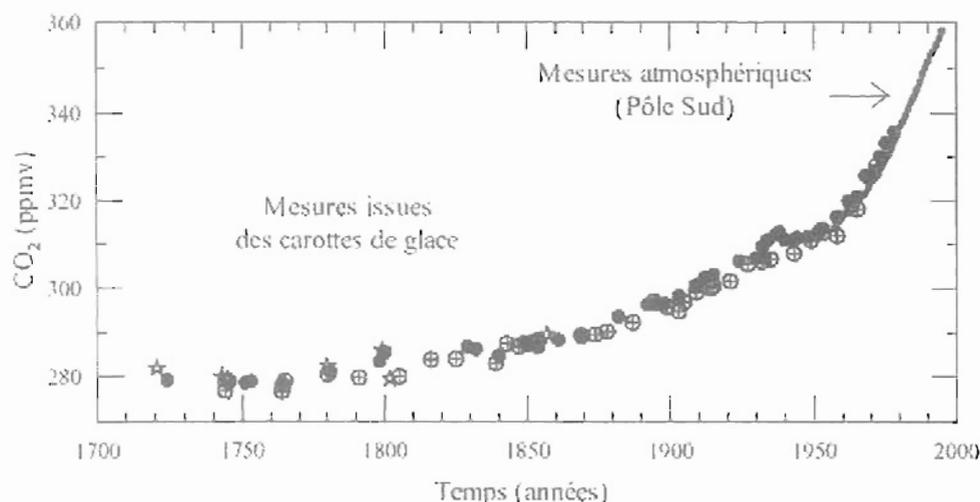


Figure i.1 : évolution des émissions de CO_2

Source : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (Grenoble)

Depuis 1750, la puissance reçue par la terre a augmenté de 2.77 W/m^2 . Avec un « forçage radiatif supplémentaire » de 1.54 W/m^2 , le gaz carbonique participe à lui seul pour près de 53% à cet effet de serre additionnel, loin devant le méthane (0.48 W/m^2 , soit 17%), l'ozone (0.35 W/m^2 , soit 13%), les fluorocarbures (0.33 W/m^2 , soit 12%) et le dioxyde d'azote (0.15 W/m^2 , soit 5%). Cette augmentation est faible : elle correspond à un accroissement de l'ordre de 1%. Néanmoins, les estimations indiquent qu'elle a contribué à une élévation comprise entre 0.5 et $1 \text{ }^\circ\text{C}$ de la température moyenne de notre planète au cours du vingtième siècle. Si rien n'est entrepris, la concentration en CO_2 pourrait doubler d'ici 2100 et entraîner ainsi une augmentation de la température de 1.5 à $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette variation rapide de la température aurait des conséquences sur l'environnement comme la montée du niveau de la mer et la modification des courants marins. Ces problèmes d'environnement global ont été abordés lors de conférences internationales telles que :

- le Sommet de la Terre de Rio de Janeiro (juin 1992) au cours duquel a été signé la Convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques qui adopta l'objectif

d'une stabilisation des émissions de gaz à effet de serre (entrée en vigueur le 21 mars 1994),

- la conférence de Kyoto (décembre 1997) au cours de laquelle a été signé le protocole de réduction globale des émissions de ces gaz, de 5.2 % en moyenne en 2008 – 2012 par rapport à 1990, pour les pays de l'OCDE et les pays d'Europe de l'Est, dont la Russie. Les objectifs de réduction pour l'Union Européenne sont de 8 % .

Le graphe suivant illustre l'importance relative des transports dans les émissions de gaz à effet de serre.

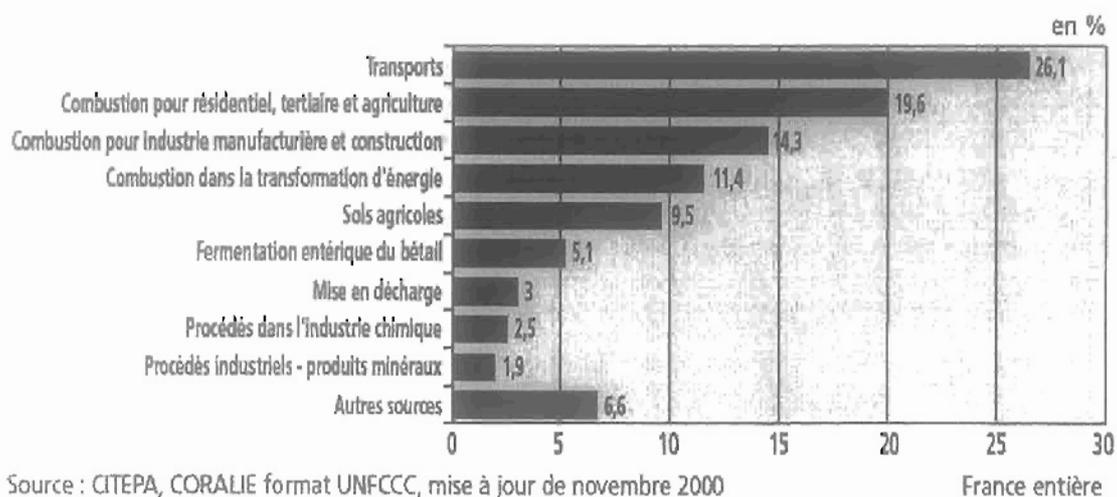


Figure i.2 : contributions relatives des sources d'émissions à l'effet de serre en 1999 [IFEN]

Annexe 1.1 : quelques données supplémentaires sur l'hydrogène

L'hydrogène est la molécule la plus énergétique. Sa densité d'énergie massique (120 MJ/kg) est élevée comparée à celle de l'essence (45 MJ /kg). Sa densité d'énergie volumique est en revanche plus faible ; un litre d'essence équivalant, sur le plan énergétique à 4.6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars. C'est un carburant non polluant et non toxique dont la combustion ne rejette que de l'eau et éventuellement un peu d'oxydes d'azote, si celle-ci se produit avec de l'air à haute température.

D'une façon générale, pour qu'il y ait combustion, trois conditions doivent être respectées :

- la présence d'un carburant (hydrogène),
- la présence d'un comburant (oxygène),
- une énergie d'inflammation (étincelle, point chaud...).

La concentration de carburant dans le comburant est également un facteur déterminant pour savoir si la combustion peut avoir lieu. La concentration minimale autorisant la combustion est appelée limite inférieure d'inflammabilité (LII) et la concentration maximale est la limite supérieure d'inflammabilité (LSI). La zone délimitée par la LII et la LSI est le domaine ou la plage d'inflammabilité. L'inflammation d'un nuage de gaz formé lors d'une fuite sur une canalisation ou sur un stockage peut, dans certaines configurations, donner lieu à une explosion. Cette explosion est une libération soudaine d'énergie entraînant la propagation d'un front de flamme et une onde de surpression.

L'hydrogène a pour inconvénient d'avoir une très faible énergie d'ignition ou énergie minimale d'inflammation (0.02 mJ) ; elle est 10 fois inférieure à celle d'hydrocarbures classiques. Ses zones d'inflammabilité (4 – 75 % vol) et d'explosibilité dans l'air (13 – 65 %), plus larges d'un facteur 5 par rapport à celles du gaz naturel, peuvent poser des problèmes dans des conditions particulières (milieu confiné). Cependant, comme il est plus léger que l'air et que son coefficient de diffusion est très élevé (0.6 l cm²/s dans l'air, c'est à dire 4 fois celui du gaz naturel), l'hydrogène a un mouvement ascendant beaucoup plus rapide que la plupart des gaz. En milieu ouvert, la zone d'inflammabilité est donc difficilement atteinte. L'absence d'accumulation de gaz réduit les risques. En cas d'inflammation, la flamme d'hydrogène est bleutée, quasiment invisible dans la lumière du jour. Aucune particule n'étant émise lors de la combustion, la chaleur reste confinée au niveau de la flamme dont la température est très élevée (2700 °C avec l'oxygène). Des tests d'inflammation d'un réservoir d'hydrogène dans une voiture ont montré que la voiture ne prenait pas feu : seul l'hydrogène et son réservoir ont brûlé. La température à l'intérieur du véhicule a augmenté de moins de 20°C [L'hydrogène pour le transport sur route – Alpeha]. L'hydrogène est un gaz incolore et inodore. Des dispositifs spécifiques de détection sont commercialisés ; il s'agit de capteurs de flamme optiques combinant infrarouge et ultraviolet, associés à des capteurs thermo-vélocimétriques détectant des élévations de température. En France, les bâtiments et installations destinés à accueillir un stockage d'hydrogène font l'objet d'une réglementation précise [Plate-forme nationale d'essais].

Malgré ses atouts, l'hydrogène n'a pas une très bonne image et son acceptabilité n'est pas encore acquise. La mise en œuvre de démonstrateurs (véhicules, mini-centrales...) peut participer à la familiarisation du public à l'hydrogène.

La production de l'hydrogène

Actuellement, 96 % de l'hydrogène produit et consommé dans le monde proviennent du reformage du gaz naturel. Celui-ci, encore appelé vaporéformage, ainsi que la gazéification (à partir du charbon) provoquent des émissions de gaz carbonique [Le vaporeformage

catalytique]. Pour que ces modes de production soient compatibles avec les contraintes environnementales liées à l'effet de serre, il est envisagé d'adjoindre des unités de capture et de séquestration du CO₂.

L'hydrogène peut être produit par électrolyse de l'eau. C'est la voie la plus intéressante en terme de gaz à effet de serre sous réserve que l'électricité nécessaire à l'électrolyse soit elle-même produite à partir de sources d'énergie électrique elles-mêmes non émettrices de gaz à effet de serre (énergie nucléaire, photovoltaïque, éolienne, hydroélectrique, géothermique).

Une autre famille de procédés nucléaires fait appel à la chaleur produite par des réacteurs à haute température (HTR) fournissant des calories vers 900 °C pour alimenter des réactions thermochimiques et endothermiques de craquage de l'eau.

L'utilisation de la biomasse et des déchets est également envisagée pour produire l'hydrogène, soit directement par photobiochimie (enzymes hydrogénases), soit indirectement par production intermédiaire de méthane ou d'alcool.

Le rendement de production varie beaucoup selon l'énergie employée. Ainsi, pour produire 1 kWh d'hydrogène utilisable, il faut 3.3 kWh d'énergie hydraulique, 8 kWh d'énergie nucléaire et 20 kWh d'énergie solaire.

Les procédés de production de l'hydrogène varient donc en terme de complexité, de pureté et de coût de l'hydrogène obtenu. Ce seront des facteurs politiques et technico-économiques qui influenceront les choix des filières de production.

Tableau a1.1.1 : émissions de polluants issus des filières hydrogène comprimé, du puits au réservoir, en g/MJ – cas français (source IFP)

Emissions	CO ₂	NO ₂	HC	CO	SO ₂
Hydrogène issu du gaz naturel	99	0.04	0.11	0.02	0.03
Hydrogène issu du charbon	209	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hydrogène issu de l'électrolyse	42	0.10	0.02	0.0085	0.16

Tableau a1.1.2 : émissions de polluants issus des filières hydrogène liquéfié, du puits au réservoir, en g/MJ – cas français (source IFP)

Emissions	CO ₂	NO ₂	HC	CO	SO ₂
Hydrogène issu du gaz naturel	158	0.10	0.166	0.037	0.09
Hydrogène issu du charbon	343	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hydrogène issu de l'électrolyse	66	0.164	0.027	0.02	0.246

Le stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène peut être mis en œuvre de quatre manières, selon les masses d'hydrogène mises en jeu et la durée.

- L'hydrogène peut être transformé en un produit hydrogéné (alcool).
- Il peut être liquéfié (stockage cryogénique). Du fait de sa faible densité (70.8 kg/m³ soit 70 l pour 5 kg), ce type de stockage peut paraître séduisant mais la température très basse nécessaire (20 K soit -253 °C) nécessite une isolation thermique onéreuse et conduit à des pertes comprises entre 0.1 % et 3 % par jour selon la taille du réservoir. C'est sous sa forme liquide que la densité énergétique de l'hydrogène par unité de volume est la plus élevée mais la liquéfaction utilise environ 35 % de l'énergie contenue [L'actualité chimique].
- L'hydrogène peut être comprimé dans un réservoir naturel (cavités souterraines) ou artificiel, fixe ou transportable. Dans le cas des réservoirs pour véhicule, le stockage s'effectue sous une pression comprise entre 350 et 700 bars. Les performances sont élevées :

les sociétés Impco et Dynetek ont atteint une densité massique de 11.3 % grâce à une technologie recourant à l'alliage d'aluminium renforcé par une structure composite en fibres de carbone. Le CEA développe quant à lui des techniques de stockage sûr à 700 bars. L'énergie dépensée pour la compression du gaz à 700 bars représente environ 30 % de l'énergie du combustible. Une voiture à pile à combustible, de taille moyenne, consommerait environ 1.6 kg d'hydrogène aux 100 km. L'emploi de réservoirs prévus pour une pression de 700 bars permettrait d'obtenir un poids et un encombrement acceptables de l'ordre de 16 kg et 32 litres par kilogramme d'hydrogène transporté.

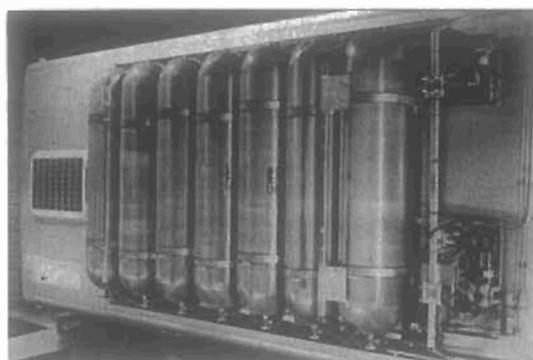


Figure a1.1.1 : réservoirs d'hydrogène placés sur le toit d'un bus

- L'hydrogène peut enfin être absorbé dans des matériaux ad hoc : les hydrures et les nanostructures de carbone (nanotubes). La technique du stockage dans les hydrures est maîtrisée mais ne peut convenir que pour de petites quantités d'hydrogène à stocker, les densités spécifiques ne dépassant pas les 2 à 3 %. Des recherches visant à stocker l'hydrogène dans des micro-billes en verre sont également menées depuis le début des années 80 ; l'énergie nécessaire pour réaliser leur remplissage représente environ 30 % de l'énergie contenue.

Le transport et la distribution de l'hydrogène

La distribution sous forme gazeuse de l'hydrogène peut s'effectuer soit au moyen de conduites spécifiques (sous des hautes pressions supérieures à 100 bars), soit à travers le réseau de gaz naturel (cas de la ville de Kiev), avec en fin de parcours une séparation hydrogène / gaz naturel par membranes. Le transport de l'hydrogène s'effectue sans problème depuis 70 ans par gazoduc et son utilisation s'effectue déjà à grande échelle (5 millions de tonnes par an dans le monde). En Europe, 55 milliards de m³ sont produits annuellement pour assouvir essentiellement les besoins de l'industrie chimique (production d'ammoniac, de méthanol et pétrochimie) [L'actualité chimique]. L'hydrogène est déjà transporté par voie routière sous forme gazeuse grâce à des camions citerne. Néanmoins, les contraintes physiques associées à la logistique d'une distribution étendue (via des stations services pour véhicules) et le coût élevé qui en résulte constituent une barrière à l'utilisation plus généralisée de l'hydrogène. Au-delà des technologies même de stockage et de distribution de l'hydrogène, se pose la question de la connectique ou de l'interfaçage, fait de transferts et de remplissages, entre le site de production, le site de stockage, le réseau et l'utilisateur.

Annexe 1.2 : des exemples d'applications possibles

Les trois grandes familles d'applications sont le portable, le stationnaire et le transport.

- Par application portable, on entend essentiellement le téléphone mobile (consommation moyenne de l'ordre de 400 mW, 50 mW en veille et 1W en conversation) et l'ordinateur portable (consommation moyenne de l'ordre de 10W). La technologie envisagée sera la PEMFC alimentée soit en hydrogène, soit en méthanol (DMFC). Le marché potentiel est considérable et les surcoûts liés à la pile à combustible auront vraisemblablement un impact moindre que dans les autres domaines d'applications des piles, compte tenu de la qualité du nouveau service rendu que représente une autonomie bien supérieure [PAC mini]. Le CEA Grenoble effectue des recherches dans ce domaine des systèmes pile à combustible miniatures.



Figure a1.2.1 : ordinateur portable à PAC
[Fraunhofer Institut]



Figure a1.2.2 : téléphone portable à
PAC fonctionnant au méthanol
(Energy Related Devices) [ERD]

- Des groupes électrogènes à pile à combustible peuvent être installés dans des endroits isolés et assurer au consommateur une fourniture en énergie en évitant une connexion au réseau par ligne électrique. Les applications stationnaires des piles à combustible commencent à susciter l'intérêt d'industriels désireux de tirer profit du contexte nouveau de libéralisation et de dérégulation du marché de l'énergie. Cette législation nouvelle plus favorable à la production décentralisée d'énergie favorise l'émergence de projets d'unités de production d'électricité et de chaleur (cogénération) dont la puissance avoisine généralement les 250 kW électriques et les 230 kW thermiques. Ainsi, les sociétés Alstom et Ballard se sont-elles associées pour développer des cogénérateurs destinés à l'approvisionnement d'hôpitaux, d'immeubles. Un démonstrateur de ce type, utilisant une pile PEM, fonctionne à Berlin (Pentow) ; il a été mis en œuvre dans le cadre d'un projet européen dont les partenaires associés sont EDF, Bewag, HEW, Preussen Elektra et VEA [Bewag]. Un système de cogénération à pile à acide phosphorique ONSI Corp. est également en cours d'expérimentation à Chelles (Seine-et-Marne). EDF/GDF alimente grâce à lui un groupe d'HLM. Des projets de groupes électrogènes destinés à une production individuelle ou domestique (de 2 à 7 kW) voient également le jour : la société américaine Plug Power, associée à General Electric, prévoit de commercialiser un générateur de 7 kW, avec un coût annoncé de 50 à 60 centimes par kWh électrique. Dans le cas des piles SOFC, il est envisagé d'associer à la production directe d'électricité une production indirecte par récupération de la chaleur produite pour entraîner une turbine à gaz (cycle combiné). Des rendements électriques proches de 70 % seraient alors atteints [Fuel cell handbook].

- L'application transport est à l'origine du développement de la pile à combustible qui est intervenu dans les années 90. Des gains importants, en terme de compacité, ont alors été réalisés sur les groupes électrogènes à pile à combustible. Les systèmes pile à combustible peuvent équiper des véhicules de taille et de puissance bien différentes. La gamme des engins qui servent de démonstrateurs va du kart au bus en passant évidemment par l'automobile. La plupart des démonstrateurs réalisés utilise une pile PEM. L'hydrogène est soit stocké à bord dans des réservoirs, soit produit à partir de méthanol grâce à un reformeur embarqué (Mercedes Nekar 5).

Les bus de ville seront sans doute les premiers véhicules à PAC commercialisés. Par rapport à un véhicule léger, un véhicule lourd possède une durée de vie bien plus longue et donc une durée d'amortissement supérieure. Les flottes de bus sont captives ; l'approvisionnement en hydrogène pourrait s'effectuer de façon centralisée, au seul dépôt ; ce qui permettrait de s'affranchir de la construction de nombreuses stations de stockage et de remplissage, d'un réseau de distribution onéreux. Enfin, les sociétés de transport en commun en Europe ont souvent un statut semi-public ; elles peuvent bénéficier d'aides financières attribuées par des collectivités soucieuses de promouvoir des modes de transports respectueux de l'environnement urbain. Des bus à pile à combustible servant à la fois de démonstrateur et d'engin de test ont déjà roulé, à Vancouver et Chicago notamment ; ils vont commencer à circuler dans certaines grandes villes d'Europe [Corgier] telles que Turin, Berlin, Copenhague, Madrid.

En ce qui concerne les automobiles, dans un premier temps, seules des flottes captives de véhicules destinées à un usage essentiellement urbain devraient être mises en circulation. Des entreprises comme EDF ou la Poste pourraient bénéficier de tels parcs de véhicules à PAC, de la même manière qu'ils ont, dans les années passées, disposé de véhicules électriques équipés de batteries. Les constructeurs automobiles pourraient ainsi tirer parti d'un retour d'expérience et envisager alors la commercialisation de véhicules à PAC à des particuliers.

Certains constructeurs automobiles (BMW et Renault avec Delphi) envisagent d'utiliser des piles SOFC de petite puissance non pas pour la fourniture d'énergie utile à la propulsion, mais comme APU (Auxiliary power Unit), c'est-à-dire pour l'alimentation des nombreux organes électriques présents dans une voiture.



Figure a1.2.3 : le prototype necar4 de Mercedes et le prototype de bus MAN

Annexe 1.3 : les acteurs de la filière hydrogène et de la PAC

L'hydrogène et la pile à combustible dans le monde

Nous donnons une liste non exhaustive des acteurs de la filière hydrogène et de la pile à combustible [Gallet].

Au Canada et aux Etats-Unis :

- Ballard et ses filières : XCELLSiS, Ecostar. Cette entreprise canadienne a été créée en 1979 et a commencé à développer ses piles PEM en 1983. Elle pèse actuellement d'un poids très lourd dans le monde des piles à combustible et possède une avance technique certaine. Elle a mis en place des accords ou a fondé des sociétés communes avec de nombreuses entreprises (Daimler-Chrysler, Ford, Shell, Alstom...).
- H Power Entreprises Canada Inc.
- Global Thermoelectric Inc.
- Fuel Cell Technologies Corp.
- Hydrogenics Corp. Ltd

Au Japon :

- United Technologies Corporation - Toshiba (ONSI, International Fuel Cell Technology)
- Fuji

En Europe :

- Siemens – Westinghouse
- Fraunhofer Institut
- Institut Max-Planck
- Centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène (ZSW) d'Ulm (Allemagne)
- Alstom (avec Ballard)
- PSI (Paul Scherrer Institut)
- Sulzer Hexis
- Rolls-Royce
- Zetec – Zevco
- IFP (Institut Français du Pétrole)
- Nuvera
- Air Liquide
- Helion (Aix en Provence) – Sorapec - Technicatome
- EDF/GDF
- INRETS
- CEA (Commissariat à l'Energie Atomique)

Les universitaires français s'intéressent aussi de plus en plus aux technologies de la pile à combustible. En voici quelques uns :

UTBM (CNRT Belfort) – INPL, INPT, Mines de Paris – Sofia Antipolis, Université de Poitiers (piles alimentées directement en méthanol), Université de Montpellier (LAMMI), CNAM, Ecole de Chimie de Paris...

La filière hydrogène et la pile à combustible à Grenoble

Dans le monde et en Europe, il existe donc déjà de nombreux acteurs de la filière hydrogène et de la pile à combustible. L'agglomération grenobloise est elle aussi riche de potentialités : des chercheurs, des enseignants et des industriels sont déjà fortement impliqués dans le développement de la filière hydrogène.

Les organismes institutionnels et universitaires sont :

- le CEA, un organisme de recherche fondamentale et technologique. 16 000 personnes y travaillent dans 10 centres de recherche répartis sur toute la France. Il développe depuis 1996 ses activités dans les nouveaux convertisseurs d'énergie dont font partie les piles à combustible. Deux centres, notamment, participent très activement à cette activité : le CEA-Grenoble (Isère) et le CEA-Le Ripault (près de Tours, Indre et Loire). Le CEA travaille sur les PEMFC et les SOFC et participe à de nombreux programmes de recherche : le réseau PACo, des programmes nationaux (VPE/PAC) et européens (Hydro-gen)...

Depuis 1992, le CEA/DRT (Direction de la Recherche Technologique) travaille notamment avec les constructeurs automobiles français ; il conçoit et améliore des piles à combustible pour la traction électrique du véhicule particulier. Une simulation fonctionnelle et énergétique d'un groupe électrogène à pile à combustible a été réalisée. Cette simulation se compose des outils Vp_syst et Vp_stack.

- l'INPG/UJF et ses laboratoires (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble)

Les entreprises sont :

- Air Liquide / Axane

Air Liquide fournit de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène et d'autres produits et services à des industries aussi différentes que la sidérurgie ou le raffinage, la chimie ou le verre, l'électronique ou la pâte à papier, la métallurgie ou l'agro-alimentaire, la santé ou l'aérospatial. Concernant les piles à combustible, ses efforts concernent particulièrement la production d'hydrogène et son stockage. Elle a notamment créé une joint-venture avec Nuvera Fuel Cells : Axane, une société de droit français basée à Sassenage, près de Grenoble. Sa mission est de développer à l'échelon mondial des systèmes d'équipements complets de production d'énergie électrique, à partir de piles à combustible alimentées par de l'hydrogène. Ses marchés : transport public, applications stationnaires, groupes électrogènes portables.

- Schneider

Cette entreprise mène des travaux sur l'interface d'électronique de puissance destinée à gérer la puissance délivrée par la pile. Schneider participe au programme européen Phebus.

- IDEA (Inventer la Distribution Electrique de l'Avenir)

Ce Groupement d'Intérêt Economique est constitué d'EDF, de Schneider et du LEG. Une partie de ses travaux porte sur le raccordement au réseau des sources d'électricité délocalisées, telles que les groupes électrogènes à pile à combustible, et sur leur optimisation.

Annexe 1.4 : les différents types de PAC

Nous donnons un tableau récapitulatif des différents types de PAC et leurs caractéristiques.

Tableau a1.4.1 : les différents types de PAC

Type de pile Abréviation	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Dénomination anglaise	Alkaline Fuel Cell	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxid Fuel Cell
Dénomination française	Alcaline	Membrane à Polymère solide ou Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique	Carbonates fondus	Oxydes solides
Combustible	H ₂ pur	H ₂ pur	Gaz naturel, méthanol, H ₂	Gaz naturel, H ₂	Gaz naturel, H ₂
Température	60 – 80 °C à pression atmosphérique 200 – 300 °C à pression supérieure	70 – 90 °C	150 – 210 °C	550 – 650 °C	700 – 1100 °C
Electrolyte	Hydroxyde de potassium (liquide)	Polymère (solide)	Acide phosphorique (liquide)	Carbonates fondus de lithium / potassium (liquide)	Céramique (solide)
Catalyseur	Platine ou Nickel de Raney (anode) Charbon actif argenté ou non (cathode)	Platine	Platine	Nickel	Perovskites à la cathode, Cermet Ni-Zircone à l'anode
Rendement	55 – 60 %	32 – 40 %	36 – 45 % 80 % en cogénération	50 – 60 %	50 – 55 % 70 % en cycle combiné
Etat de la technologie	Mature	Assez mature	Commerciale	Prototype	Prototype
Densité de puissance	0.13 – 0.3 kW/kg	Jusqu'à 0.7 – 0.8 kW/kg			
Gamme de puissance	1 – 100 kW	1 W – 10 MW	200 kW – 10 MW	500 kW – 10 MW	100 kW – 10 MW
Durée nécessaire à la mise en fonctionnement	De l'ordre de la minute	De quelques secondes à quelques minutes	De l'ordre de l'heure	De l'ordre de l'heure	De l'ordre de l'heure

Type de pile Abréviation	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Avantages	Matériaux bon marché, tolère le CO	Basse température, Compacité	Relativement tolérante au CO	Excellent rendement, tolère le CO	à 600°C, le reformage direct du gaz naturel serait possible
Inconvénients	Grande sensibilité au CO ₂ , électrolyte corrosif	Asphyxie par le CO, composants coûteux	Composants coûteux, problèmes de corrosion	Problèmes de corrosion	Problèmes liés à la température élevée
Applications	Espace, transport	Espace, transport, stationnaire, portable	Stationnaire, transport	Stationnaire	Stationnaire, transport
Constructeurs principaux	UTC-Toshiba (IFC), Zetec	Ballard, IFC, Siemens, Nuvera	UTC-Toshiba (ONSI), Fuji	FuelCell Energy, MC Power	Siemens-Westinghouse

On trouve également des piles à combustible alimentées directement en méthanol (DMFC). Elles ont une structure assez proche de celle des piles PEM. Les chercheurs rencontrent des difficultés pour diminuer les surtensions aux électrodes, contrôler l'oxydation du méthanol en évitant l'empoisonnement. Ce type de pile est encore destiné à des applications de faible puissance.

La figure suivante indique quelles sont les réactions chimiques se déroulant dans les différents types de pile.

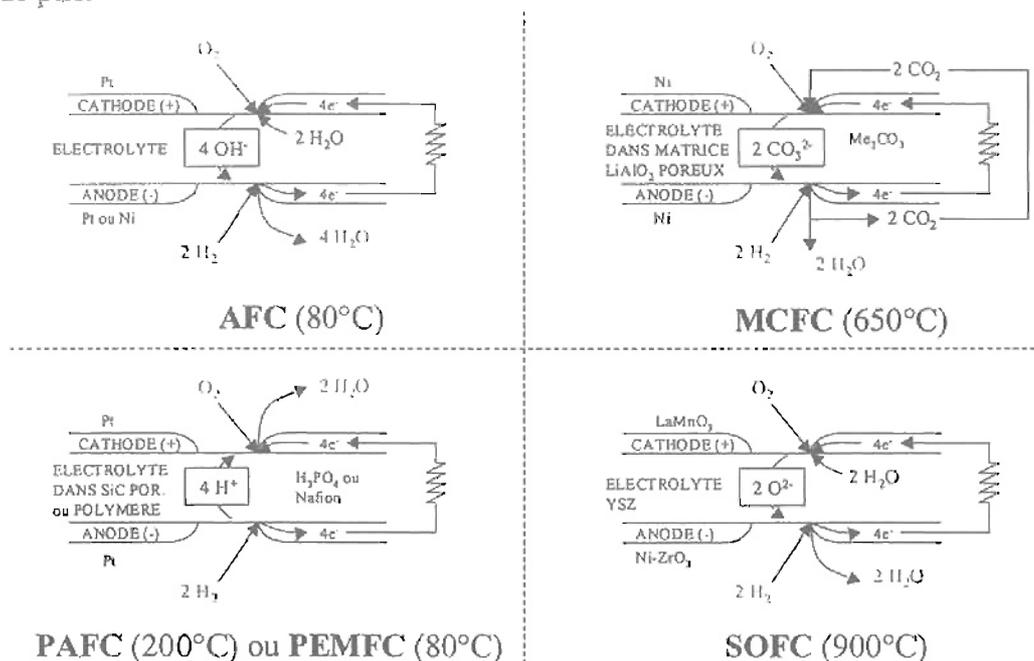


Figure a1.4.1 : les réactions chimiques dans les différents types de pile.

Annexe 1.5 : la membrane d'une pile PEM

La membrane est constituée d'un matériau polymère perfluoré sur lequel sont greffés des groupements sulfonates SO_3^- , par exemple le Nafion 115. Le nombre 115 a la signification suivante : ses deux premiers chiffres, divisés par 10, donnent la masse équivalente de la membrane (1.1 kg). Cette masse correspond à la quantité de polymère nécessaire pour neutraliser un équivalent de base. Pour le Nafion 115, on a donc une mole de porteurs de charges pour 1.1 kg de polymère. Le chiffre 5 donne l'épaisseur de la membrane sèche en milli-inch, soit $127 \mu\text{m}$ pour le Nafion 115. Plus la masse équivalente et l'épaisseur de la membrane sont faibles, meilleures sont les performances de la pile.

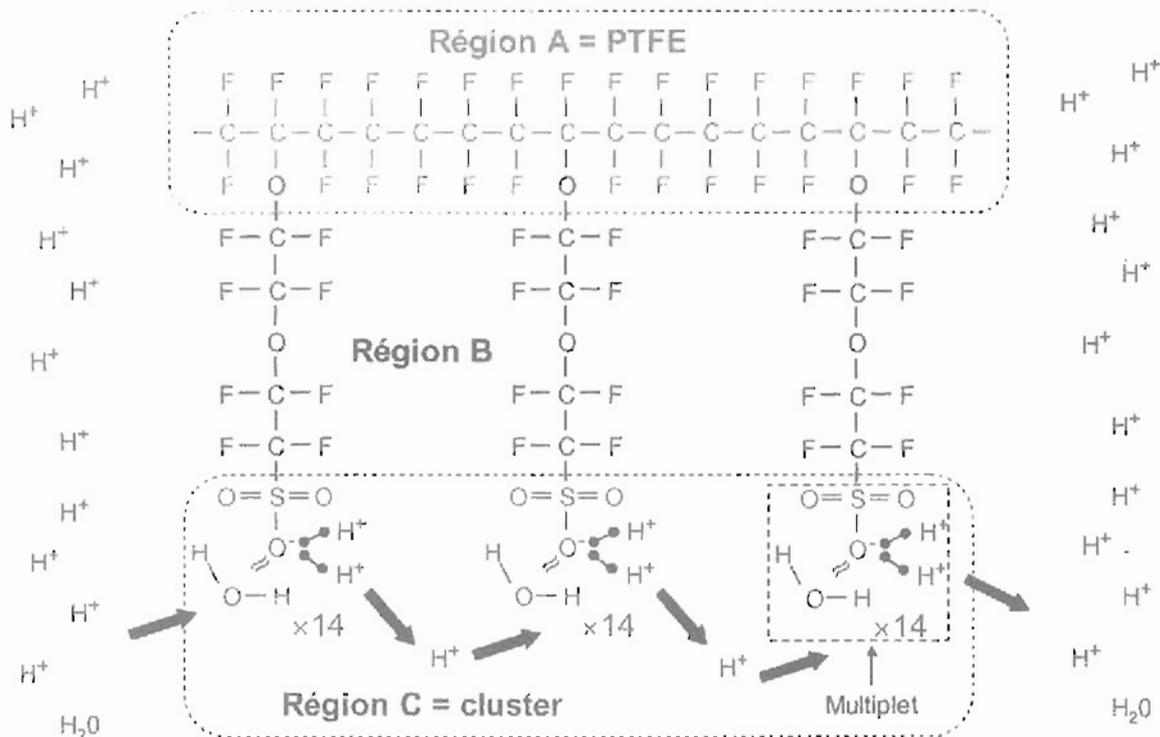


Figure a1.5.1 : formule d'une membrane de type Nafion [DRU Toulouse]

Très hygroscopique, la membrane doit rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions H^+ associés aux groupements sulfonates SO_3^- . La capacité à gonfler en absorbant d'importantes quantités d'eau est une des propriétés les plus remarquables du Nafion.

A. Eisenberg a élaboré une théorie sur le mécanisme de gonflement de la membrane Nafion [Eisenberg cf Thèse Gerbaux]. Les interactions électrostatiques entre les multiplets H^+SO_3^- font qu'ils se rassemblent initialement en agglomérats ioniques appelés clusters.

La région A est essentiellement composée du squelette perfluorocarboné hydrophobe.

La région B est principalement occupée par la partie médiane des chaînes pendantes, par quelques parties de chaînes sulfonates non incorporées dans les clusters et par les molécules d'eau. Des cations de faible densité de charge (Cs^+ , Ru_2^+) sont éventuellement présents dans cette région B.

La région C contient quasiment tous les groupements sulfonates échangeurs d'ions, la majeure partie de l'eau absorbée qui constituent les clusters et éventuellement les cations de haute densité de charge (H^+ , Na^+ , K^+).

Sous l'effet du chargement en eau, les phases hydrophile (domaines ioniques H^+SO_3^-) et hydrophobe (squelette fluoré) se séparent. Les premières molécules d'eau se fixent par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes sur les parties polaires des groupements sulfonates, formant ainsi la première sphère d'hydratation. Cette hydratation entraîne une dissociation progressive des multiplets H^+SO_3^- et un gonflement dû à la répulsion entre ions SO_3^- de même charge. La différence de pression osmotique facilite la poursuite du gonflement.

Les molécules d'eau suivantes provoquent un réarrangement de la totalité de la structure. Plus la membrane gonfle, plus les charges SO_3^- sont éloignées et diluées. En conséquence, les forces de répulsion et de pression osmotique diminuent jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint.

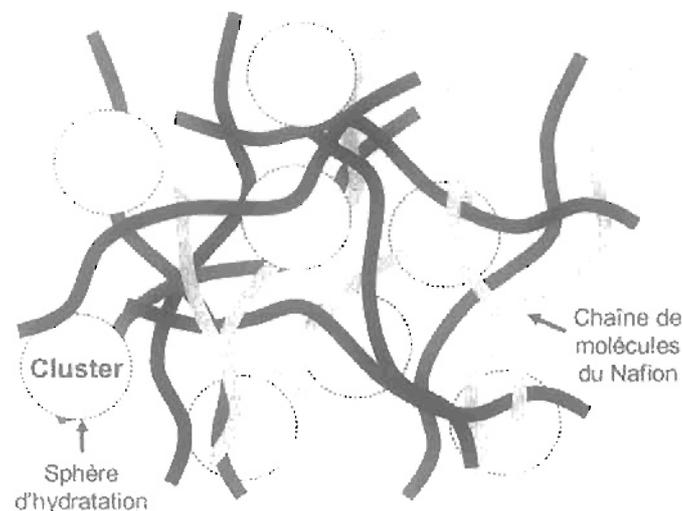


Figure a1.5.2 : structure du Nafion avec ses longues chaînes moléculaires entourant les clusters [FC syst. explained]

G. Pourcelly donne deux explications à la dépendance de la conduction avec la charge en eau [Pourcelly] :

- le changement de la cinétique du transfert des ions dû aux interactions entre les ions mobiles et les sites à charge fixe qui dépend de leur état d'hydratation,
- le changement de la microstructure de la membrane.

La conduction protonique est décrite comme un mécanisme de sauts de site sulfonate en site sulfonate. A sec (λ faible), les clusters contenant les ions sont isolés les uns des autres et la membrane est un très mauvais conducteur ionique. L'absorption de solvant (eau) provoque la mise en relation de ces amas ioniques, assurant une continuité du domaine ionique d'un bout à l'autre de la membrane. La conduction est fonction de :

- la distance moyenne entre deux sites,
- la fréquence des sauts, elle même fonction de la barrière d'énergie de Gibbs que le proton doit franchir. Cette barrière décroît avec l'hydratation.

Annexe 2.1 : calcul de l'impédance faradique

L'impédance faradique Z_f est la somme de trois termes :

- la résistance de transfert R_t ,
- l'impédance de concentration Z_B de l'espèce B,
- l'impédance de concentration Z_A de l'espèce A.

$$\text{On a donc :} \quad Z_f = R_t + Z_B(p) + Z_A(p) \quad (\text{a2.1.1})$$

Avec :

$$R_t = \frac{1}{\frac{\partial i_f}{\partial E}} \quad ; \quad Z_B(p) = -R_t \frac{\partial i_f}{\partial B} \frac{\Delta B(0,p)}{\Delta i_f(p)} \quad ; \quad Z_A(p) = -R_t \frac{\partial i_f}{\partial A} \frac{\Delta A(0,p)}{\Delta i_f(p)} \quad (\text{a2.1.2})$$

Il s'agit à présent de calculer les dérivées partielles de i_f à l'état stationnaire. On a :

$$i_f(t) = nFv(t) = nF[K_a(t)B(0,t) - K_c(t)A(0,t)] \quad (\text{a2.1.3})$$

$$\text{avec :} \quad K_a(t) = k_a e^{(+\alpha_a n f E(t))} \quad \text{et} \quad K_c(t) = k_c e^{(-\alpha_c n f E(t))} \quad (\text{a2.1.4})$$

D'où :

$$\frac{\partial i_f}{\partial E} = n^2 f F [\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)] \quad (\text{a2.1.5})$$

$$\frac{\partial i_f}{\partial A} = -n F K_c \quad (\text{a2.1.6})$$

$$\frac{\partial i_f}{\partial B} = n F K_a \quad (\text{a2.1.7})$$

On peut donc réécrire les trois termes composant l'impédance faradique Z_f :

$$R_t = \frac{1}{n^2 f F [\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)]} \quad (\text{a2.1.8})$$

$$Z_B(p) = -R_t n F K_a \frac{\Delta B(0,p)}{\Delta i_f(p)} \quad (\text{a2.1.9})$$

$$Z_A(p) = R_t n F K_c \frac{\Delta A(0,p)}{\Delta i_f(p)} \quad (\text{a2.1.10})$$

Il s'agit maintenant de prendre en compte les conditions du transport de matière.

Equations du transport de matière

On se place ici dans le cas d'un transport par diffusion et convection, dans un milieu semi-infini. L'équation de la diffusion, convection pour une espèce X est la suivante [Diard p 73]:

$$\frac{\partial X(x,t)}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 X(x,t)}{\partial x^2} - V(x,t) \frac{\partial X(x,t)}{\partial x} \quad (\text{a2.1.11})$$

On suppose que la perturbation du profil de concentration stationnaire due au terme de convection est négligeable devant celle due au terme de diffusion pour $x \in [0, \delta_X]$. On aboutit alors à la seconde loi de Fick [Diard p 42]:

$$\frac{\partial \Delta X(x,t)}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 \Delta X(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{a2.1.12})$$

On suppose désormais que les profils de concentration ne sont pas perturbés au-delà de δ_X (hypothèse de Nernst) [Diard p 208].

Il s'agit à présent de résoudre l'équation de Fick, dans le plan de Laplace. Celle-ci correspond à une équation différentielle sans second membre, du type [Diard p255]:

$$y''(x) - a y(x) = 0 \quad \text{avec :} \quad y(x) = \Delta X(x,p) \quad \text{et} \quad a = \frac{p}{D_X} \quad (\text{a2.1.13})$$

La solution générale de cette équation est : $y(x) = C_1 e^{a^{0.5}x} + C_2 e^{-a^{0.5}x}$ (a2.1.14)

Les constantes C_1 et C_2 dépendent de la condition à la limite : $y(\delta_X) = 0$

La solution obtenue est alors la suivante :

$$y(x) = \frac{y(0)[e^{a^{0.5}x} - e^{2a^{0.5}\delta_X} e^{-a^{0.5}x}]}{1 - e^{2a^{0.5}\delta_X}} \quad (\text{a2.1.15})$$

Le flux interfacial de l'espèce X peut être calculé :

$$\Delta J_X(0,p) = -D_X \left(\frac{dy(x)}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{a2.1.16})$$

$$\Delta J_X(0,p) = -D_X a^{0.5} y(0) \frac{1 + e^{2a^{0.5}\delta_X}}{1 - e^{2a^{0.5}\delta_X}} = y(0) \frac{D_X}{\delta_X} (a \delta_X^2)^{0.5} \coth(a \delta_X^2)^{0.5} \quad (\text{a2.1.17})$$

Soit :

$$\Delta J_X(0,p) = \frac{\Delta X(0,p)}{M_X(0,p)} \quad \text{avec :} \quad \frac{1}{M_X(0,p)} = \frac{D_X}{\delta_X} (a \delta_X^2)^{0.5} \coth(a \delta_X^2)^{0.5} \quad (\text{a2.1.18})$$

Pour les deux espèces A et B de notre réaction, nous pouvons donc écrire :

$$\Delta A(0,p) = M_A(0,p) \Delta J_A(0,p) \quad \text{et} \quad \Delta B(0,p) = M_B(0,p) \Delta J_B(0,p) \quad (\text{a2.1.19})$$

avec les conditions aux limites :

$$\Delta J_A(0,p) = \Delta v_A(p) = \frac{\Delta i_f(p)}{nF} \quad \text{et} \quad \Delta J_B(0,p) = \Delta v_B(p) = -\frac{\Delta i_f(p)}{nF} \quad (\text{a2.1.20})$$

et les valeurs de l'opérateur complexe de transport de matière :

$$M_A(p) = \frac{\delta_A}{D_A} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}} \quad \text{et} \quad M_B(p) = \frac{\delta_B}{D_B} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}} \quad (\text{a2.1.21})$$

$$\text{On a alors : } \frac{\Delta A(0,p)}{\Delta i_f} = \frac{M_A(p)}{nF} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta B(0,p)}{\Delta i_f} = -\frac{M_B(p)}{nF} \quad (\text{a2.1.22})$$

On obtient finalement les impédances de concentration Z_A et Z_B :

$$Z_A(p) = R_t K_c \frac{\delta_A}{D_A} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}} \quad \text{et} \quad Z_B(p) = R_t K_a \frac{\delta_B}{D_B} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}} \quad (\text{a2.1.23})$$

$$\text{avec : } R_t = \frac{1}{n^2 f F [\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)]} \quad (\text{a2.1.24})$$

L'expression générale de l'impédance faradique Z_f est obtenue en mettant en série la résistance de transfert R_t , l'impédance de diffusion de l'espèce oxydante Z_A et l'impédance de diffusion de l'espèce réductrice Z_B [Diard p 265][DRU Toulouse p 66] :

$$Z_f = \frac{1}{n^2 f F [\alpha_a K_a B(0) + \alpha_c K_c A(0)]} \left(1 + K_c \frac{\delta_A}{D_A} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_A^2}{D_A} p\right)^{0.5}} + K_a \frac{\delta_B}{D_B} \frac{\text{th}\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}}{\left(\frac{\delta_B^2}{D_B} p\right)^{0.5}} \right) \quad (\text{a2.1.25})$$

Annexe 3.1 : trois modèles de la double couche

A.3.1.1 Modèle de Helmholtz

Le modèle le plus ancien de la double couche est celui proposé par H. von Helmholtz (1879). Il fut le premier à modéliser l'interface entre un conducteur électronique solide (électrode) et un conducteur ionique liquide (électrolyte) par deux répartitions superficielles de charges, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte. Ce modèle considère que des ions secs, c'est-à-dire non solvatés, forment une monocouche adsorbée à la surface de l'électrode. Le lieu des centres des ions définit le plan de Helmholtz (PH) [Diard]. Celui-ci est séparé par une distance d de la couche électronique, côté électrode. La structure de la double couche est analogue à celle d'un condensateur électrique constitué de deux armatures chargées séparées par un diélectrique dont l'épaisseur est d (voisine de quelques nm, ordre de grandeur des rayons ioniques). La capacité du condensateur formé par la double couche est donnée par la relation classique :

$$C = \frac{q}{V_{ode} - V_{yte}} \quad (\text{a3.1.1})$$

avec : q charge du condensateur [C]
 V_{ode} potentiel de l'électrode [V]
 V_{yte} potentiel de l'électrolyte au niveau du plan de Helmholtz [V]

L'intégration de la loi de Poisson qui lie la dérivée seconde du potentiel V à la densité de charge montre que le potentiel varie linéairement entre la surface de l'électrode et le plan de Helmholtz. Il n'y a en effet pas de charge dans cette zone.

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{a3.1.2})$$

avec : $\rho(x)$ densité de charge du milieu
 ϵ_r permittivité relative ou constante diélectrique du milieu
 ϵ_0 permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm) [A s / V / m]

La valeur de la capacité de double couche d'Helmholtz C_{dc} est donnée, dans le cas d'une électrode plane de surface S , par la relation :

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad (\text{a3.1.3})$$

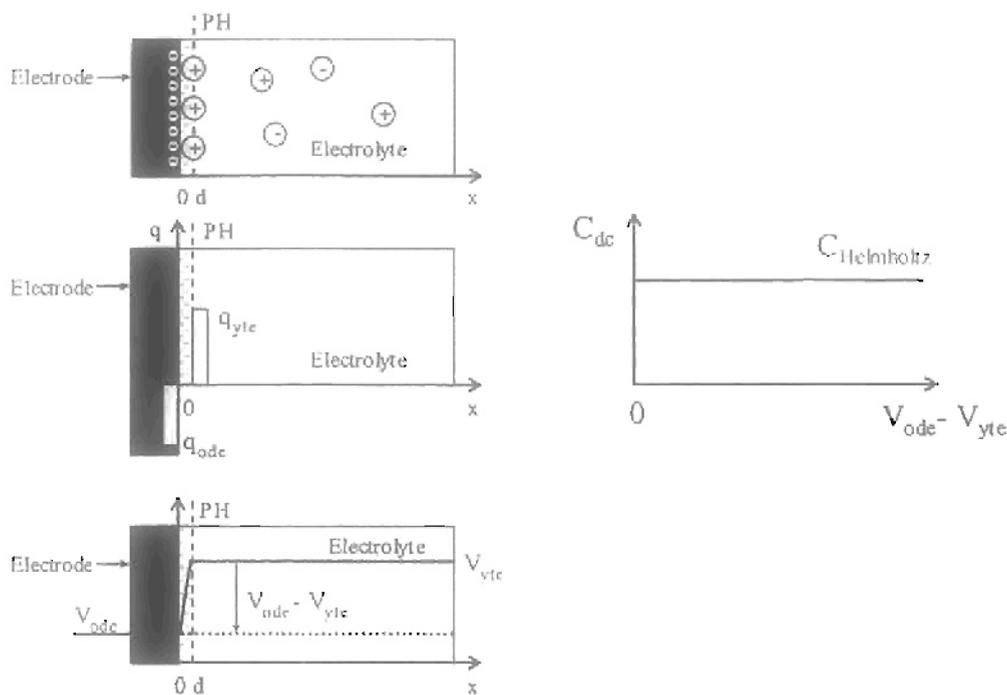


Figure a3.1.1 : modèle de Helmholtz de la double couche électrochimique (les ions sont représentés dans l'électrolyte sans leur sphère de solvation), Evolution du potentiel avec la distance électrode - électrolyte

La valeur expérimentale de la capacité de double couche varie avec la différence de potentiel $V_{ode} - V_{ylc}$, ce que ne permet pas de justifier le modèle de Helmholtz. De plus, ce modèle aboutit à des capacités surfaciques supérieures à celles observées expérimentalement. Le problème réside dans l'hypothèse de localisation des charges au voisinage immédiat de l'interface. Celle-ci n'est pas vérifiée côté électrolyte du fait d'une faible conductivité électrique.

A.3.1.2 Modèle de Gouy - Chapman

En 1910, Gouy a montré que la variation, observée expérimentalement, de la capacité de double couche en fonction de la tension était liée à l'agitation thermique des ions au sein de l'électrolyte liquide. Dans le nouveau modèle proposé, la double couche ne se limite pas au seul plan de Helmholtz. L'excès de charge côté électrolyte est situé sur des ions solvatés répartis dans une couche, appelée couche diffuse. Dans cette dernière, la concentration en excès de charge diminue avec la distance à l'électrode jusqu'à atteindre une valeur nulle loin de l'interface. Ainsi, pour une électrode portant un excès de charges négatives, la concentration des cations solvatés augmente au voisinage de l'électrode ; elle diminue jusqu'à la concentration $[X_i]_{equ}$ des ions en solution à mesure que la distance à l'électrode augmente. La formulation mathématique de la couche diffuse de Gouy fut établie par Chapman en 1913. Comme lui, on suppose que les concentrations $[X_i]$ de toutes les espèces ioniques dans l'électrolyte obéissent à la loi de Boltzmann :

$$[X_i](x) = [X_i]_{equ} \exp\left(\frac{-z_i e(V(x) - V_{ylc})}{kT}\right) \quad (a3.1.4)$$

avec : e charge de l'électron [C]
 k constante de Boltzmann [J/K]
 T température absolue [K]
 z_i charge de l'ion considéré [C]

La densité de charge ρ dans l'électrolyte vaut : $\rho(x) = \sum_i z_i e [X_i](x)$ (a3.1.5)

Grâce à la relation de Poisson, on obtient :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{-e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i [X_i]_{\text{equ}} \exp\left(\frac{-z_i e (V(x) - V_{yte})}{kT}\right)$$
 (a3.1.6)

C'est l'équation de Poisson - Boltzmann.

L'évolution de la différence de potentiel $V(x) - V_{yte}$ dans la solution peut être approximée par une loi exponentielle. La capacité de double couche vaut alors :

$$C_{dc} = z_i \sqrt{\frac{2e^2 \epsilon_r \epsilon_0 [X_i]_{\text{equ}}}{kT}} \cdot \text{ch}\left(\frac{z_i e (V_{ode} - V_{yte})}{2kT}\right)$$
 (a3.1.7)

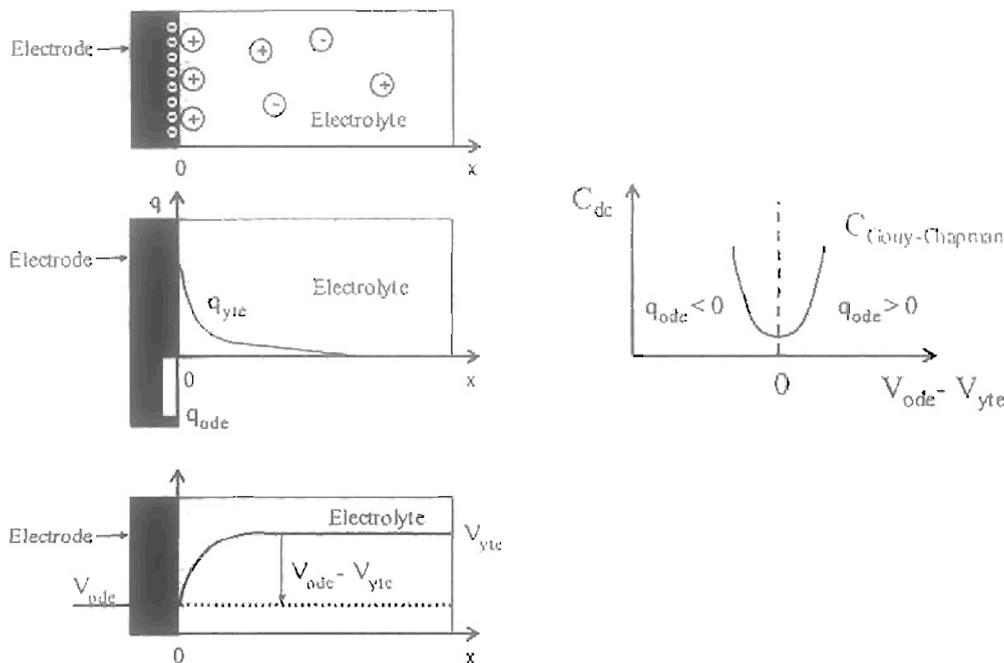


Figure a3.1.2 : modèle de Gouy - Chapman de la double couche électrochimique (les ions sont représentés dans l'électrolyte sans leur sphère de solvation), Evolution du potentiel avec la distance électrode - électrolyte

Le modèle proposé par Gouy et Chapman n'est valable que pour de faibles différences de potentiel $V_{ode} - V_{yte}$. En effet, quand le potentiel de l'électrode est très élevé, la valeur de la capacité de double couche tend vers l'infini. Cela est notamment dû au fait que les ions sont traités comme des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher jusqu'à une distance nulle de l'électrode.

A.3.1.3 Modèle de Stern

En 1924, Stern combine les théories de Helmholtz et Gouy - Chapman. Il introduit les dimensions des ions solvatés ; les ions de l'électrolyte ne peuvent pas s'approcher à une distance inférieure au rayon ionique des espèces solvatées. Le lieu des centres des ions solvatés définit alors un plan de moindre approche des espèces : le plan externe de Helmholtz (PEH) situé à une distance x_2 de l'interface électrode - électrolyte. De l'abscisse nulle à l'abscisse x_2 (couche compacte), le potentiel varie linéairement. Au-delà de x_2 , le potentiel varie comme dans la couche diffuse de Gouy - Chapman. Dans le modèle de Stern, la capacité de double couche est constituée par la mise en série de deux capacités. L'une est associée à la couche compacte et a pour valeur la capacité du condensateur de Helmholtz pour une distance entre les armatures égale à x_2 . L'autre a pour valeur la capacité du condensateur de Gouy - Chapman.

$$\frac{1}{C_{dc \text{ Stern}}} = \left(\frac{1}{C_{dc \text{ Helmholtz}}} \right)_{0 \rightarrow x_2} + \left(\frac{1}{C_{dc \text{ G-C}}} \right)_{x_2 \rightarrow x} \quad (\text{a3.1.8})$$

$$\frac{1}{C_{dc \text{ Stern}}} = \frac{x_2}{\epsilon_r \epsilon_0} + 1 / \left\{ z_i e \sqrt{\frac{2e^2 \epsilon_r \epsilon_0 [X_i]_{\text{equ}}}{kT}} \cdot \text{ch} \left(\frac{z_i e (V_{ode} - V_{yte})}{2kT} \right) \right\} \quad (\text{a3.1.9})$$

Lorsque l'électrolyte est concentré, la capacité de la couche diffuse est grande devant celle de la couche de Helmholtz. La capacité de la double couche de Stern est alors voisine de celle de la couche de Helmholtz. La capacité de la couche diffuse n'intervient de façon significative dans la valeur de la capacité totale que pour de faibles valeurs de la différence de potentiels.

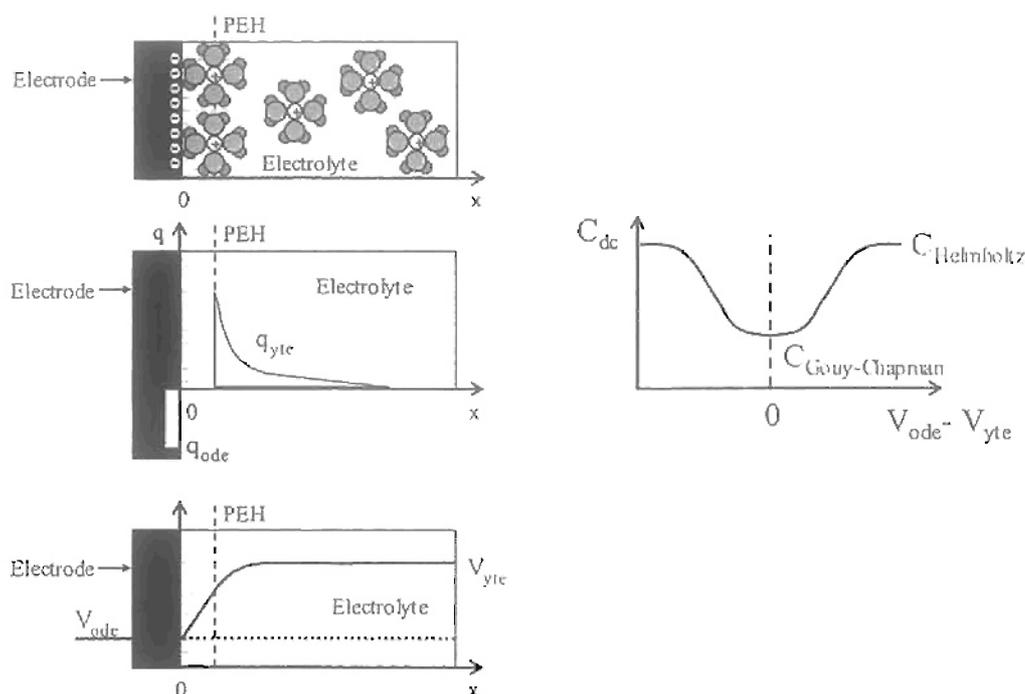


Figure a3.1.3 : modèle de Stern de la double couche électrochimique, évolution du potentiel avec la distance électrode - électrolyte

Annexe 3.2 : caractérisation des supercondensateurs

A.3.2.1 Précautions à prendre lors des caractérisations

Pour caractériser un supercondensateur, il faut tenir compte des phénomènes de rééquilibrage interne des charges [DEA Arnaud]. Pour mettre en évidence leurs effets, nous choisissons un modèle simplifié de supercondensateur dont les caractéristiques sont proches de celles d'un module Maxwell 56V.

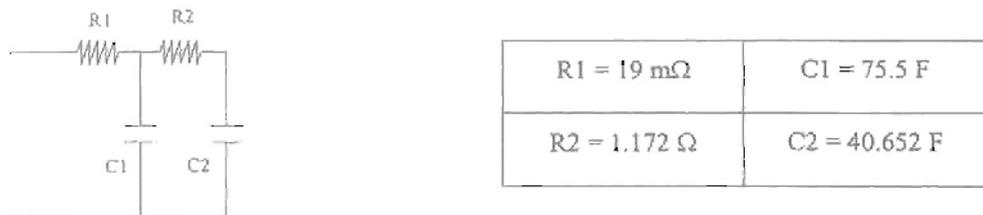


Figure a3.2.1 : modèle simplifié de supercondensateur

Nous soumettons ce circuit au cycle de fonctionnement suivant :

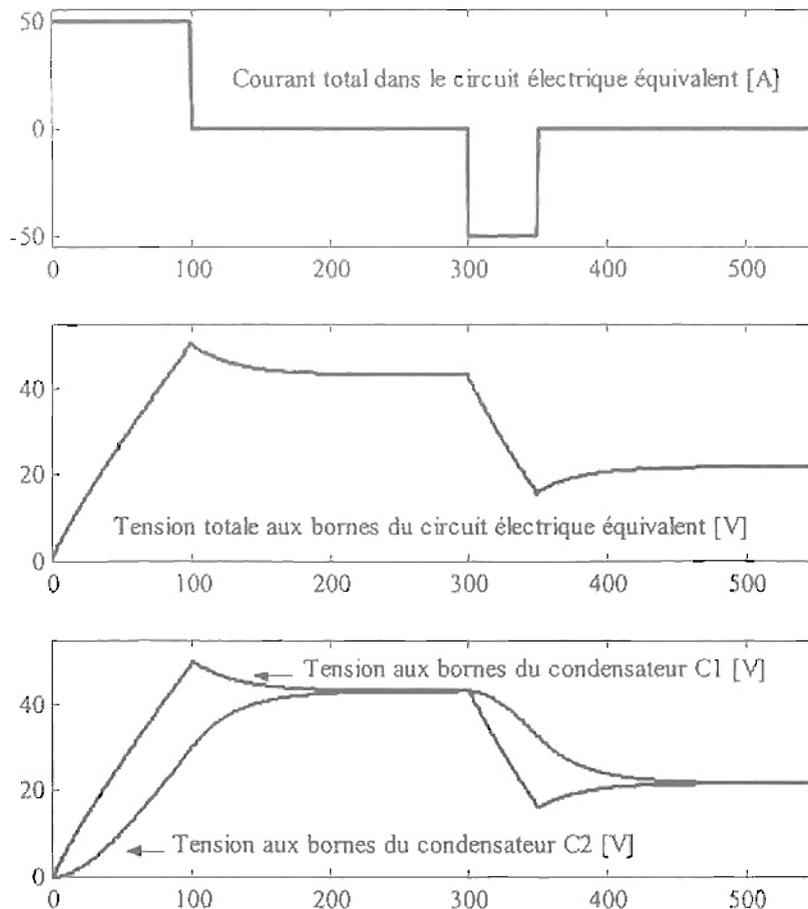


Figure a3.2.2 : Phénomènes de rééquilibrage interne ou de redistribution des charges

Nous remarquons que, lors de la charge ($t = 0$ à $t = 100$ s), la tension aux bornes du condensateur C1 évolue plus rapidement que celle aux bornes de C2 ; entre $t = 100$ et $t = 300$ s, ainsi qu'entre $t = 350$ et $t = 550$ s, alors qu'aucun courant n'est appliqué au supercondensateur, les tensions aux bornes des condensateurs C1 et C2 continuent à évoluer et tendent vers une même valeur. Durant ces périodes, on assiste à des phénomènes de rééquilibrage interne ou de redistribution des charges.

Donc, si on veut estimer de façon précise l'état de charge du supercondensateur, il ne suffit pas de mesurer la tension aux bornes de celui-ci : entre $t = 100$ et $t = 300$ s par exemple, l'état de charge demeure constant mais la tension elle varie. Pour connaître l'état interne du supercondensateur, il est nécessaire d'attendre un certain temps avant que la phase correspondant à l'équilibrage des charges soit terminée.

Pour caractériser un supercondensateur, il faudra par conséquent tenir compte de ces remarques : on devra, pendant une durée plus ou moins longue, fixer la tension aux bornes du supercondensateur de manière à partir d'un état de charge initial parfaitement connu.

A.3.2.2 Méthodes de caractérisation des supercondensateurs

Plusieurs méthodes de caractérisation sont envisageables. Elles sont souvent complémentaires les unes des autres.

- La voltampérométrie à balayage linéaire en tension

C'est une technique utilisée surtout en électrochimie. Son principe consiste à soumettre le condensateur à un balayage linéaire en tension et à calculer le rapport $I / (dU/dt)$.

Si un condensateur idéal est soumis à une tension U avec une variation dU/dt constante, le condensateur idéal débite ou absorbe un courant constant. Aussi le « diagramme CV » d'un condensateur idéal correspond-il à un rectangle.

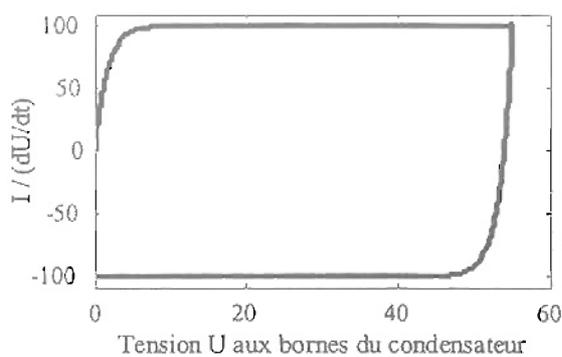


Figure a3.2.3 : « Diagramme CV » d'un dipôle RC série ($R = 29 \text{ m}\Omega$; $C = 100 \text{ F}$) (tracé réalisé sous Matlab-Simulink)

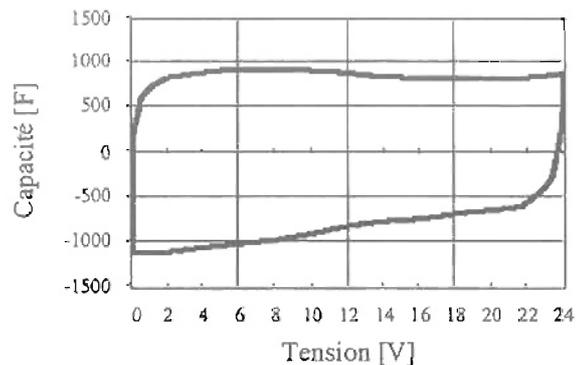


Figure a3.2.4 : Diagramme CV expérimental d'un supercondensateur 24V (source : PSI)

On trouve également des diagrammes cycliques tension – courant. Ce type de méthode est notamment mis en œuvre pour caractériser des matériaux d'électrode.

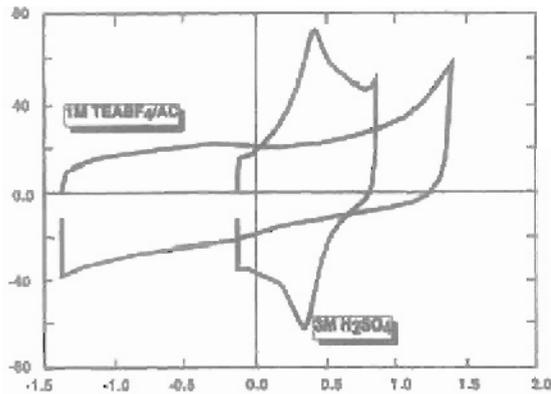


Figure a3.2.5 : exemple de diagramme tension – courant d'électrodes de carbone [PSI p 2486]

- Le cyclage charge / décharge des supercondensateurs

Ce type d'essai est mené de façon à obtenir la réponse temporelle (courant, tension et puissance en fonction du temps) d'un supercondensateur ou d'un module constitué de plusieurs supercondensateurs. Il s'agit d'identifier les valeurs des éléments RC du circuit équivalent choisi pour modéliser le supercondensateur ou le module de supercondensateur.

Si un modèle du premier ordre (simple circuit RC série) est choisi, la résistance série du modèle (ESR) peut être déterminée à partir des pertes Joule mesurées sur un cycle charge / décharge.

Il est également possible de déterminer la résistance série du supercondensateur en le soumettant à un créneau de courant et en mesurant la chute de tension initiale à ses bornes.

La valeur de la résistance R étant connue, il s'agit alors d'estimer la valeur de la capacité. Pour cela, on peut mesurer la durée d'un cycle charge / décharge, réalisée à courant constant et comparer cette durée à celle donnée par la simulation du circuit RC série correspondant. La valeur de la capacité est choisie et adaptée de façon à annuler la différence entre les durées simulées et mesurées sur le cycle. La valeur de C est optimisée pour des conditions données de tension initiale et de consigne de courant.

Il peut être intéressant, en particulier pour des modèles d'ordre supérieur à un (circuit électrique équivalent constitué de plusieurs étages RC), de procéder d'abord à des essais de charge / décharge à courant constant et, connaissant la forme de la réponse temporelle du circuit équivalent choisi à un échelon de courant, de procéder ensuite à l'identification des paramètres à l'aide d'un logiciel (Matlab ou Mathcad).

- L'impédancemétrie

Annexe 3.3 : convertisseur pour banc de supercondensateurs

Un modèle énergétique du convertisseur a été développé de manière à pouvoir estimer son rendement et évaluer les température de fonctionnement des interrupteurs.

Le calcul des températures des interrupteurs s'effectuent en deux étapes :

1^{ère} étape : l'estimation des pertes dans le convertisseur

Les pertes en conduction et en commutation sont calculées à partir des caractéristiques linéarisées des interrupteurs (IGBT, diode).

Le transistor IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) désigne un transistor bipolaire à grille isolée. On distingue trois électrodes appelées Grille, Emetteur et Collecteur. L'IGBT est réalisé en associant un transistor MOSFET en commande et un transistor bipolaire en sortie puissance. Le passage de l'état bloqué à l'état passant du composant est réalisé par polarisation de la grille (équivalente à un condensateur entre Grille et Emetteur). Ce type de transistor associe les avantages des transistors MOSFET pour le VCEsat et les avantages des transistors MOSFET pour la commande.

La chute de tension U_T aux bornes du transistor est donnée par :

$$U_T = U_{0T} + r_T I \quad (a3.3.1)$$

Avec : U_{0T} Tension à vide
 r_T Résistance à l'état passant

La chute de tension U_D aux bornes de la diode est donnée par :

$$U_D = U_{0D} + r_D I \quad (a3.3.2)$$

Avec : U_{0D} Tension à vide
 r_D Résistance à l'état passant

Les différentes pertes sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau a3.3.1 : calcul des pertes par conduction et commutation

	Pertes par conduction	Pertes par commutation
Cas $I > 0$	$P_{condT1} = (1 - \alpha) \times (U_{0T} + r_T I) \times I$ $P_{condT2} = 0$ $P_{condD1} = 0$ $P_{condD2} = \alpha \times (U_{0D} + r_D I) \times I$	$P_{comT1} = 0.85 k f I U_{bus}$ $P_{comT2} = 0$ $P_{comD1} = 0$ $P_{comD2} = 0.15 k f I U_{bus}$
Cas $I \leq 0$	$P_{condT1} = 0$ $P_{condT2} = \alpha \times (U_{0D} + r_D I) \times I $ $P_{condD1} = (1 - \alpha) \times (U_{0T} + r_T I) \times I $ $P_{condD2} = 0$	$P_{comT1} = 0$ $P_{comT2} = 0.85 k f I U_{bus}$ $P_{comD1} = 0.15 k f I U_{bus}$ $P_{comD2} = 0$

avec : k coefficient empirique relatif aux pertes par commutation.

Les pertes totales dans un transistor sont égales à : $P_T = P_{cond_T} + P_{com_T}$ (a3.3.3)

Les pertes totales dans une diode sont égales à : $P_D = P_{cond_D} + P_{com_D}$ (a3.3.4)

2^{ème} étape : la thermique, le calcul des températures

La température de jonction d'un semiconducteur est le paramètre le plus important et il est donc impératif de bien choisir le système de dissipation afin de rester dans les limites de température fixées par le constructeur.

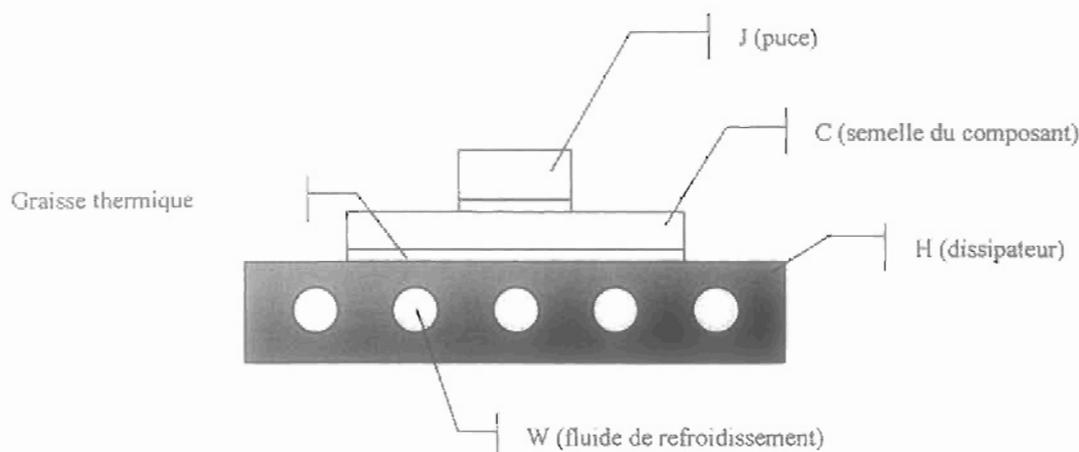


Figure a3.3.1 : Schéma d'un module IGBT + diode fixé sur dissipateur

$R_{th}(J \rightarrow C)_T$	Résistance thermique de la puce (transistor) vers la semelle du module
$R_{th}(J \rightarrow C)_D$	Résistance thermique de la puce (diode) vers la semelle du module
$R_{th}(C \rightarrow W)$	Résistance thermique de la semelle du module vers le fluide de refroidissement
$\tau(C \rightarrow W)$	Constante de temps relative à l'inertie thermique de la semelle du module vers le fluide de refroidissement (modèle du 1 ^{er} ordre)
$\theta(W)$	Température (constante) du fluide de refroidissement
θC	Température de la semelle du module

Pour chacun des deux modules transistor + diode, les températures de jonction du transistor θ_{J_T} et de la diode θ_{J_D} sont données par les relations :

$$\theta_{J_T} = \theta C + \Delta\theta(J \rightarrow C)_T \quad ; \quad \theta_{J_D} = \theta C + \Delta\theta(J \rightarrow C)_D \quad (a3.3.5)$$

$$\text{avec : } \theta C = \theta(W) + \Delta\theta(C \rightarrow W) \quad (a3.3.6)$$

la grandeur $\Delta\theta(C \rightarrow W)$ est donnée par l'équation différentielle du 1^{er} ordre :

$$\frac{d\Delta\theta(C \rightarrow W)}{dt} = \frac{\Delta\theta(C \rightarrow W) + R_{th}(C \rightarrow W) \times (P_T + P_D)}{\tau(C \rightarrow W)} \quad (a3.3.7)$$

et

$$\Delta\theta(J \rightarrow C)_T = R_{th}(J \rightarrow C)_T \times P_T \quad ; \quad \Delta\theta(J \rightarrow C)_D = R_{th}(J \rightarrow C)_D \times P_D \quad (a3.3.8)$$

A titre d'exemple, nous simulons la charge et décharge à puissance constante d'un banc de supercondensateurs 100 F. La tension aux bornes du banc évolue entre 10 V et 55 V. Les valeurs choisies pour les différents paramètres liés au hacheur sont les suivantes :

$$U_{bus} = 140 \text{ V}$$

$$U_{0T} = 1.9 \text{ V}$$

$$r_T = 5.7 \text{ m}\Omega$$

$$U_{0D} = 1.4 \text{ V}$$

$$r_D = 2.7 \text{ m}\Omega$$

$$k = 106$$

$$f = 8 \text{ kHz}$$

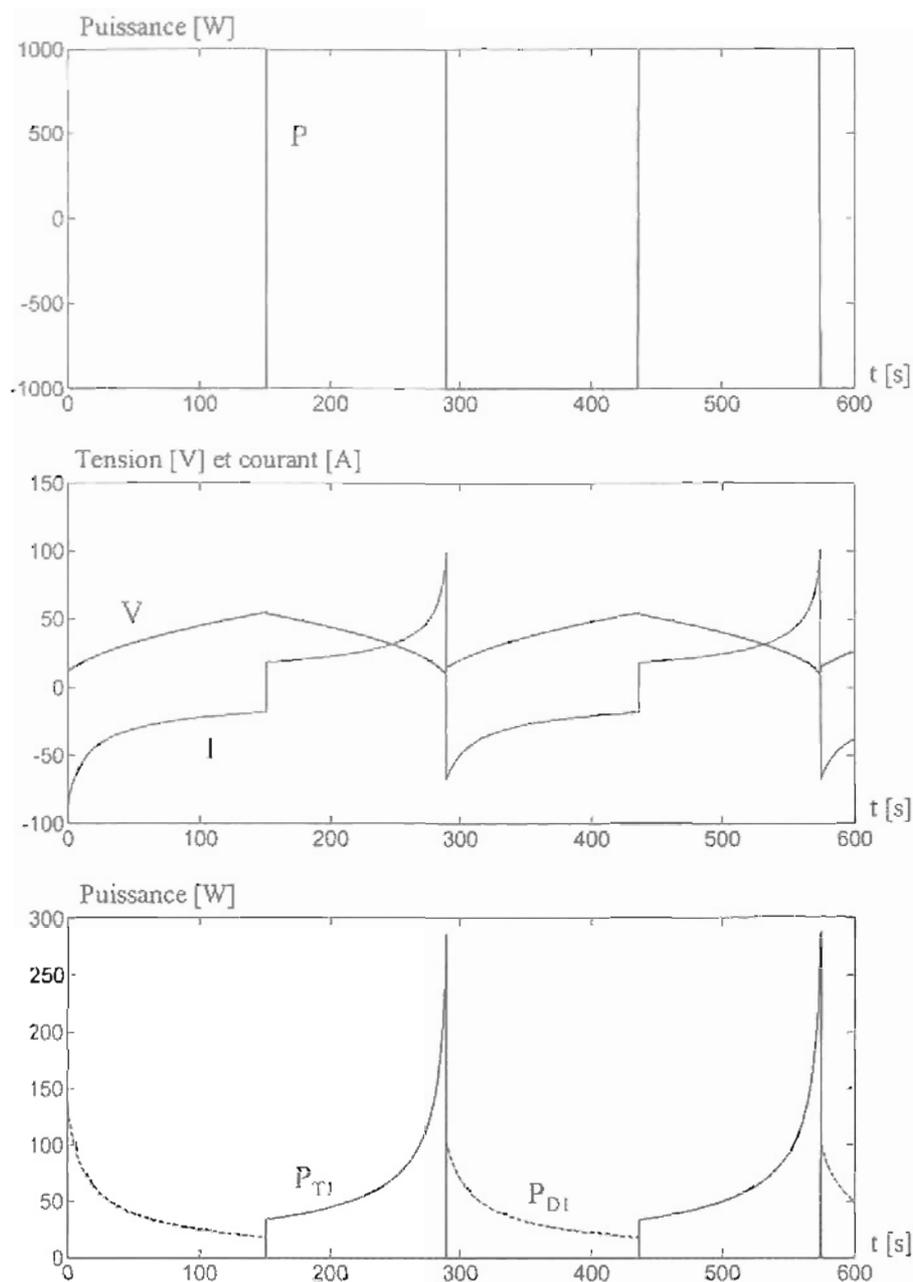
$$R_{th}(J \rightarrow C)_T = 0.05 \text{ }^\circ\text{C/W}$$

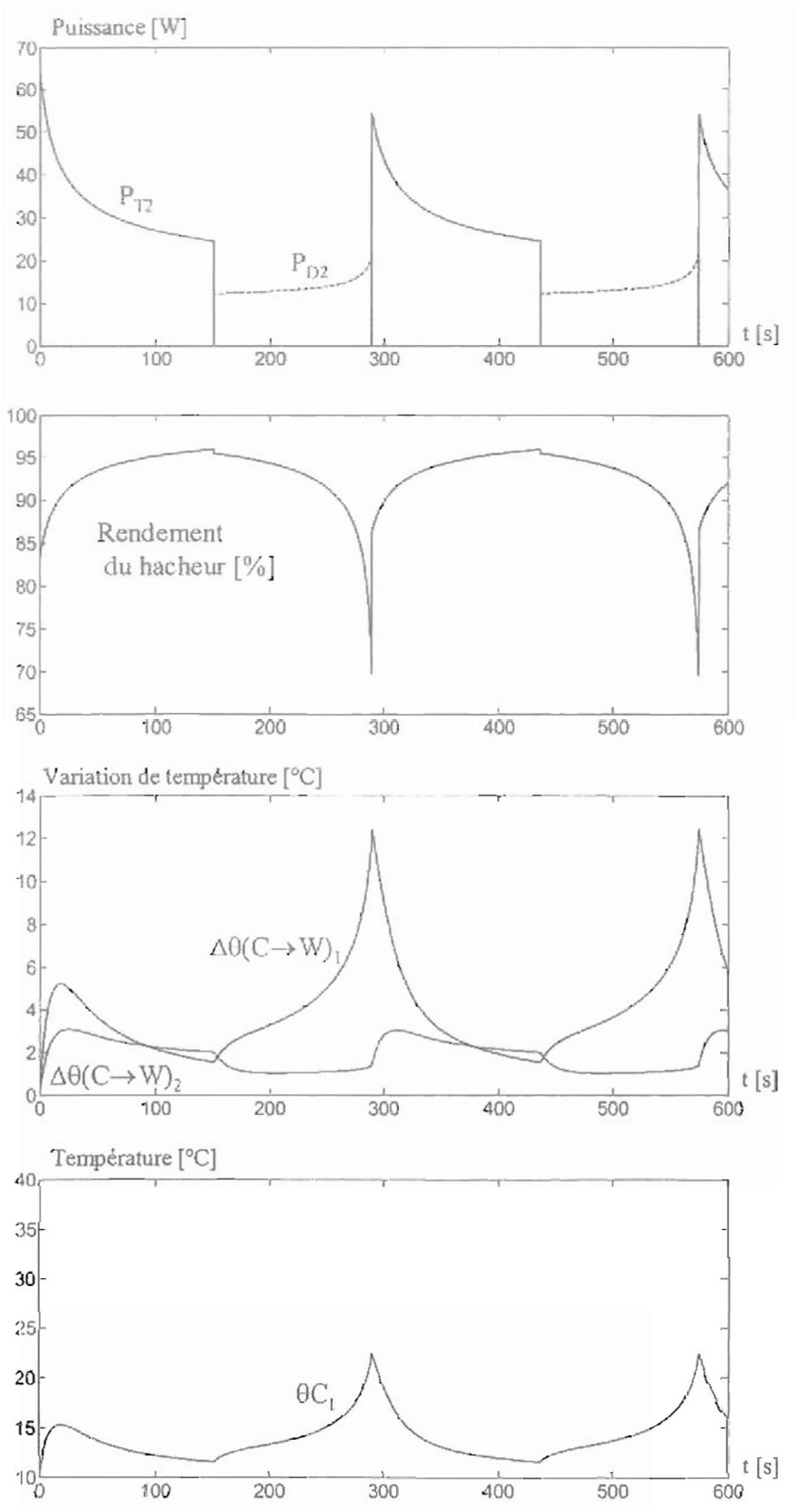
$$R_{th}(J \rightarrow C)_D = 0.125 \text{ }^\circ\text{C/W}$$

$$R_{th}(C \rightarrow W) = 0.08 \text{ }^\circ\text{C/W}$$

$$\tau(C \rightarrow W) = 12 \text{ s}$$

$$\theta(W) = 10 \text{ }^\circ\text{C}$$





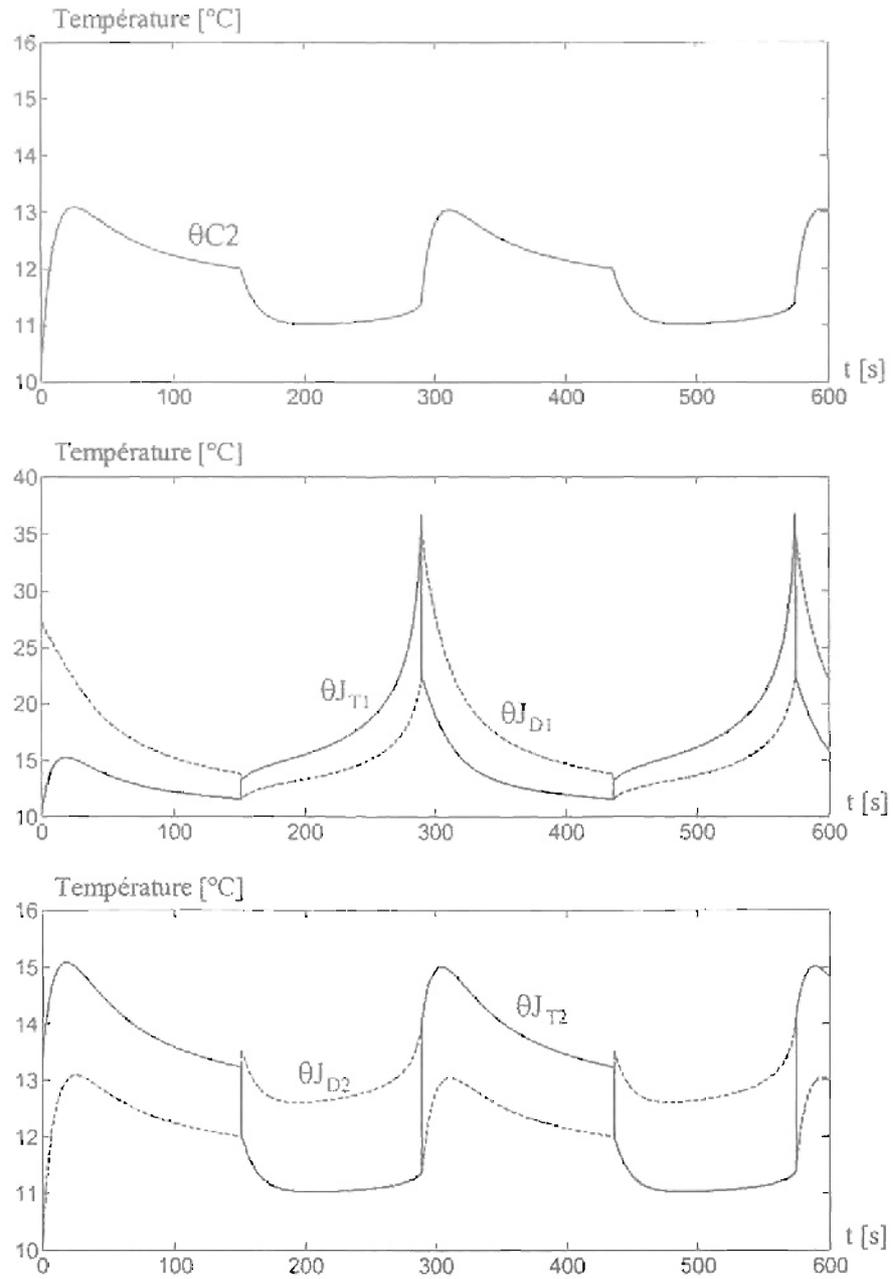


Figure a3.3.2 : simulation de charges et décharges à puissance constante d'un banc de supercondensateurs 100 F

Annexe 5.1 : plans du robot mobile

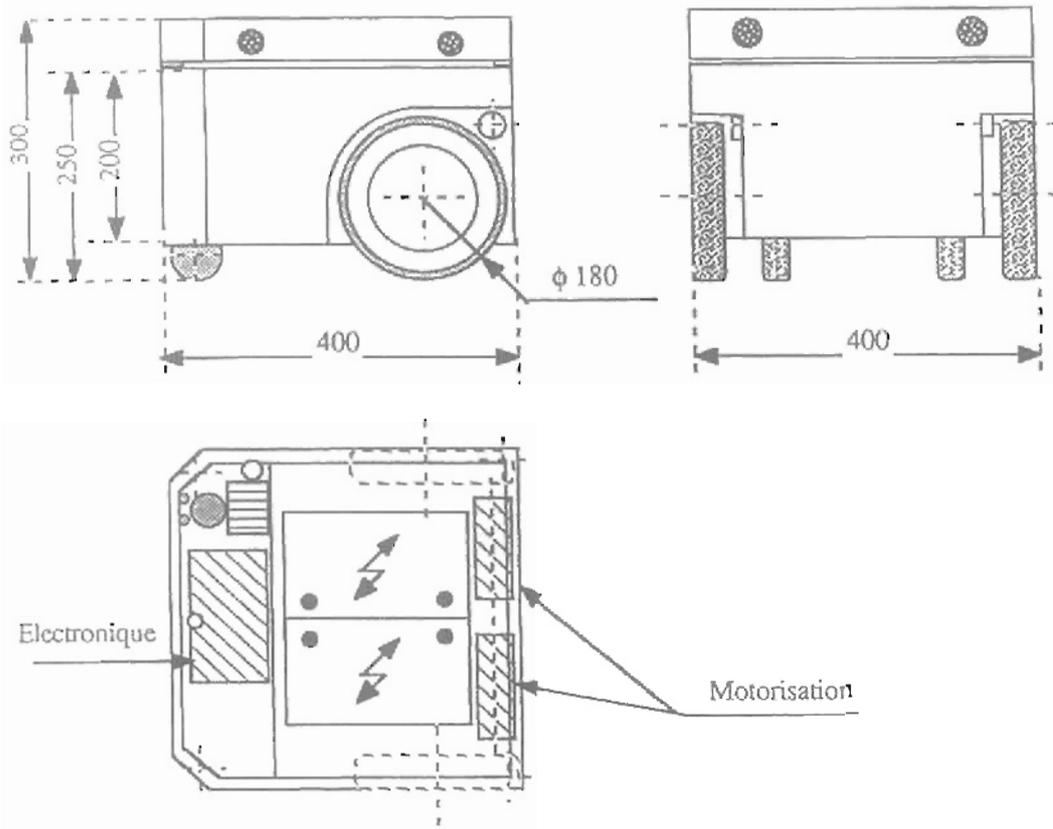


Figure a5.1.1 : plans du robot mobile

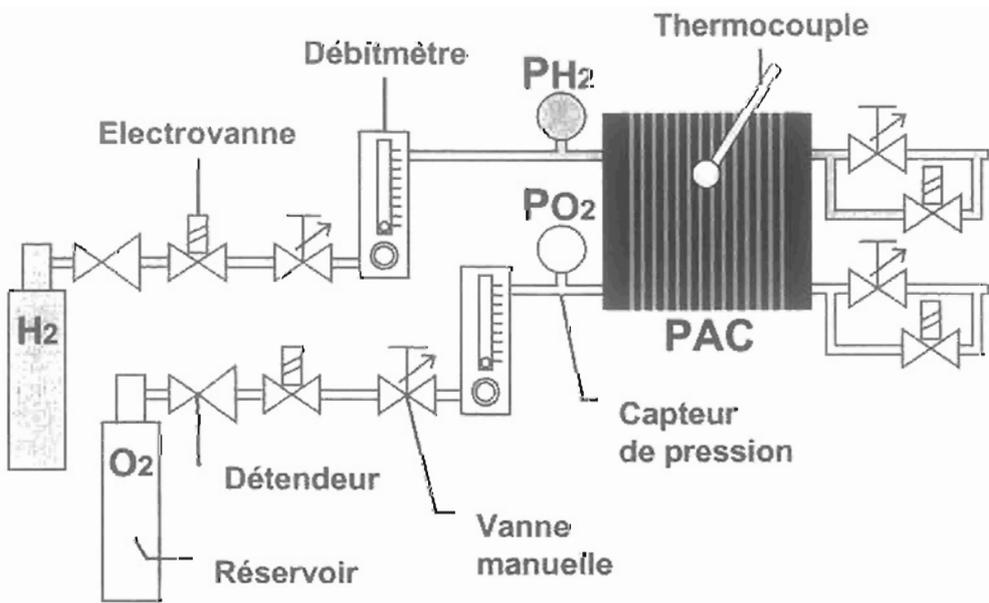


Figure a5.1.2 : plan du groupe électrogène

Annexe 5.2 : quelques photos du convertisseur et du robot

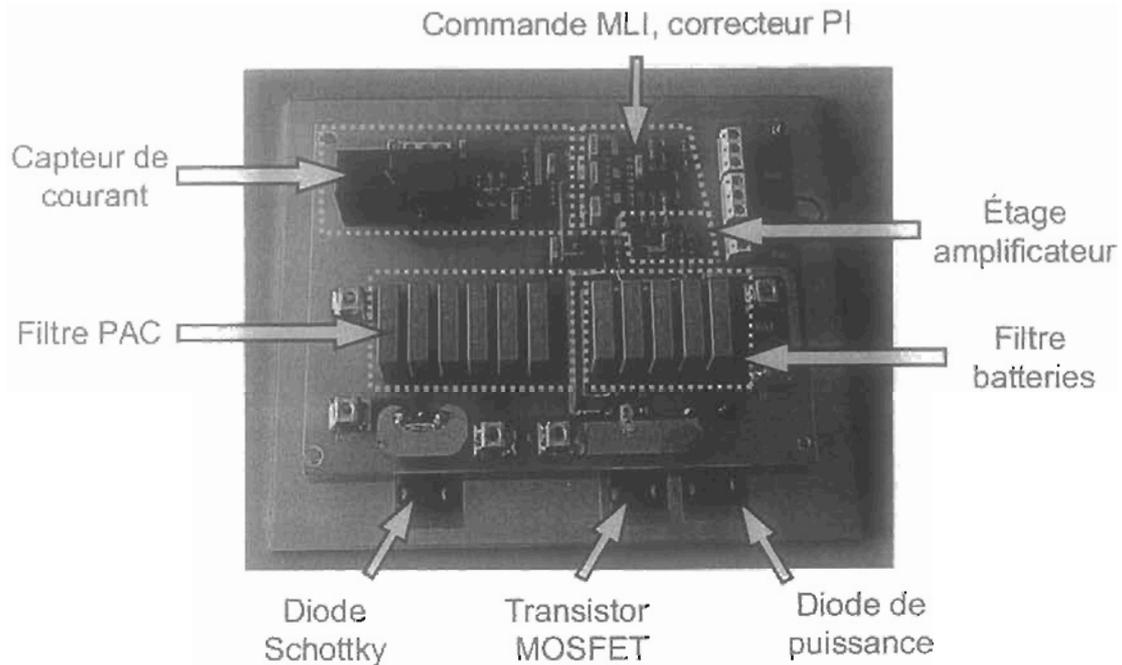


Figure a5.2.1 : la carte électronique du hacheur élévateur

Le circuit utilisé pour générer la MLI est le SG3525

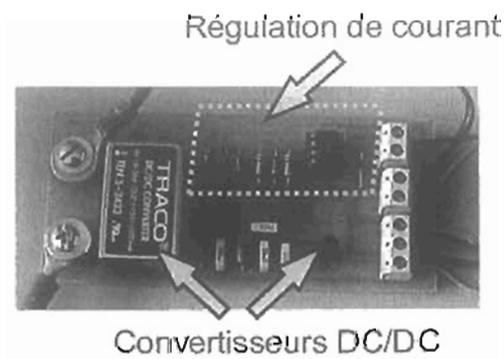


Figure a5.2.2 : la carte d'alimentation +15 V / -15 V et 0 / 5 V ; la boucle de tension

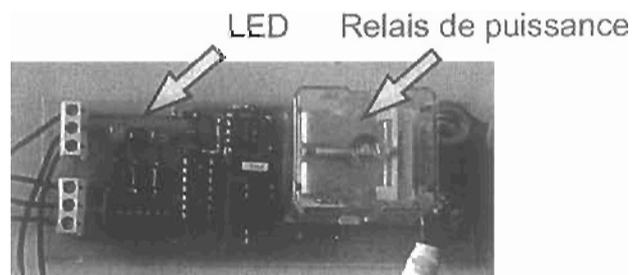


Figure a5.2.3 : la carte de protection de la pile

La tension de pile est comparée à une tension de seuil de 6.8 V (donnée par une diode zener). Quand la tension de pile devient inférieure à 6.8 V, le relais s'ouvre : la pile ne débite alors plus de courant et sa tension redevient supérieure à la tension de seuil. L'utilisation d'une bascule D permet alors d'éviter une fermeture intempestive du relais. Un bouton poussoir permet de revenir au mode normal de fonctionnement. La visualisation des états dans lequel se trouve le système s'effectue par trois LEDs.

- La LED verte est allumée quand la tension aux bornes de la pile est supérieure à 6.8 V.
- La LED rouge est allumée quand la tension aux bornes de la pile est inférieure à 6.8 V.
- La LED jaune est allumée quand le relais est ouvert.

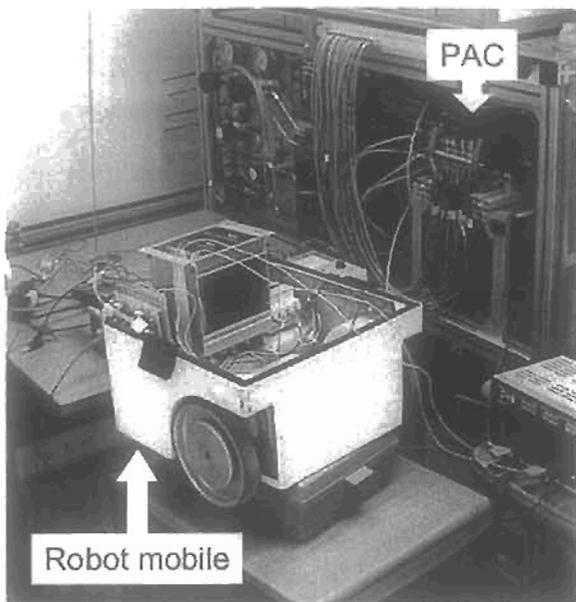


Figure a5.2.4 : essais sur banc

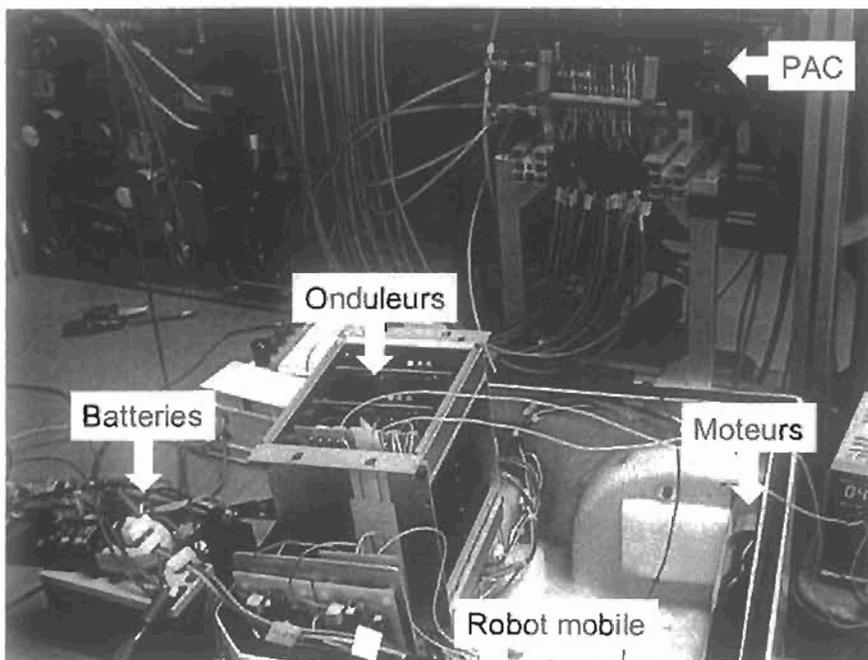


Figure a5.2.5 : essais sur banc

Annexe 5.3 : structures et commandes du moteur à courant continu sans balai

A.5.3.1 Première structure

Dans la première structure, un, deux voire trois régulateurs de courant sont utilisés et seules sont régulées les deux phases dans lesquelles le courant est non nul. A cette première structure sont associées les commandes dites unipolaire, bipolaire et tripolaire.

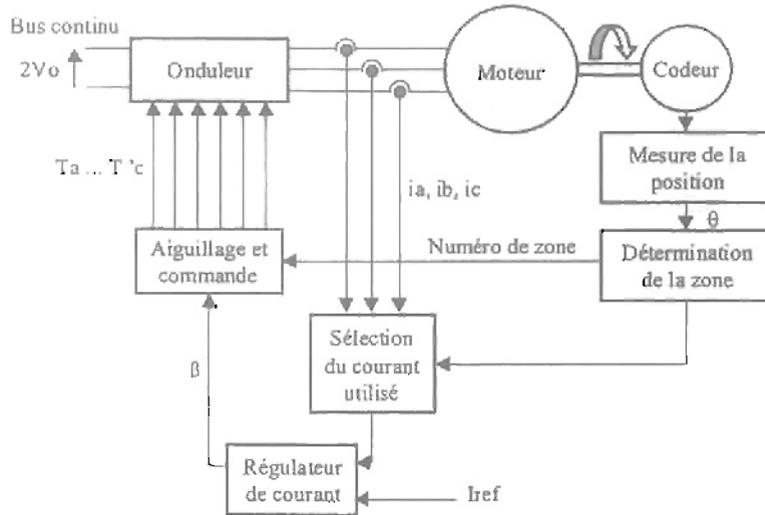


Figure a5.3.1 : schéma fonctionnel de la première structure

La fonction *Sélection du courant utilisé* permet de sélectionner le courant à réguler selon la position du rotor. Le tableau suivant indique quel peut être le courant sélectionné dans chacune des zones.

Tableau a5.3.1 : courant sélectionné en fonction de la zone

Numéro de zone	1	2	3	4	5	6
Courant sélectionné (courant qui s'établit)	ia	ic	ib	ia	ic	ib
Courant sélectionné (courant qui ne commute pas)	ib	ia	ic	ib	ia	ic

A.5.3.2 Seconde structure

Dans la seconde structure, trois régulateurs de courant (un par phase) sont mis en œuvre. Trois grandeurs de commande indépendantes β_a , β_b et β_c sont alors générées. Lorsque deux phases conduisent, la grandeur de commande de la troisième phase est générée de manière à ce que le courant dans celle-ci demeure nul. On régule donc en permanence les trois phases.

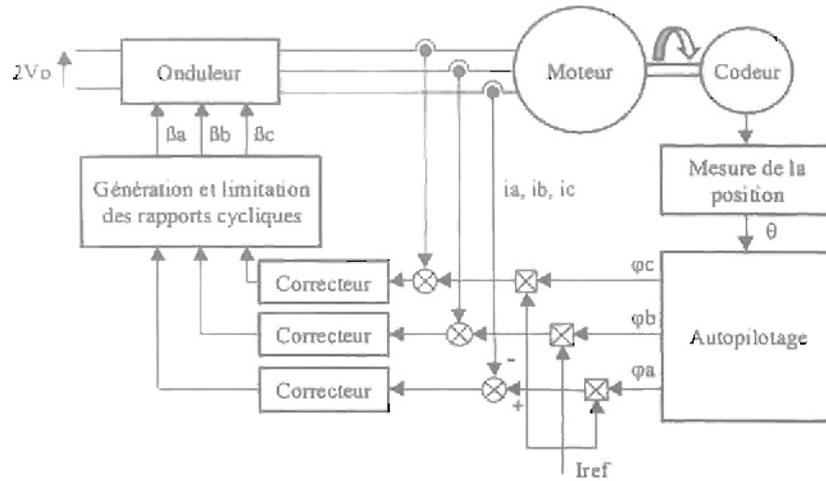


Figure a5.3.2 : schéma fonctionnel de la seconde structure

La fonction « autopilotage » consiste à déterminer les phases de conduction des courants i_a , i_b et i_c . Le tableau suivant donne la valeur des sorties φ_a , φ_b , φ_c en fonction des différentes zones.

Tableau a5.3.2 : sorties φ_a , φ_b , φ_c en fonction des zones.

Numéro de zone	1	2	3	4	5	6
φ_a	1	1	0	-1	-1	0
φ_b	-1	0	1	1	0	-1
φ_c	0	1	1	0	-1	-1

La multiplication de φ_a , φ_b , φ_c par la grandeur I_{ref} donne les trois courants de référence i_{aref} , i_{bref} et i_{cref} .

A.5.3.3 Types de commande liés à la première structure

Dans le cadre de la première structure, les trois types de commande envisageables sont les suivantes :

La commande unipolaire

Comme pour la commande bipolaire, on utilise un seul régulateur de courant et, dans chacune des zones, un courant statorique est sélectionné et placé en entrée du régulateur. Le régulateur de courant délivre une grandeur de commande β unique. Deux bras de l'onduleur sont actifs à l'intérieur d'une zone mais le rapport cyclique α d'un seul des deux bras varie. Le rapport cyclique de l'autre bras est alors imposé soit à 1, soit à 0 suivant le signe de β .

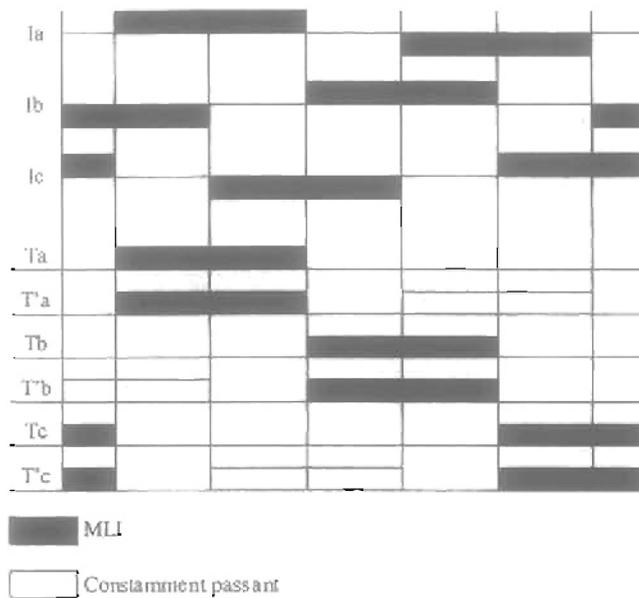


Figure a5.3.3 :
commande des interrupteurs
commande unipolaire

La commande bipolaire

Un régulateur de courant unique est utilisé et, dans chacune des zones, un courant statorique est sélectionné (celui qui ne commute pas ou bien celui qui s'établit par exemple) et placé en entrée du régulateur. Le régulateur de courant délivre une grandeur de commande β unique. A l'intérieur de l'une des zones, on commande simultanément deux bras de l'onduleur. Ceux-ci ont un fonctionnement complémentaire ($\beta = 2\alpha - 1$ avec α rapport cyclique de la MLI).

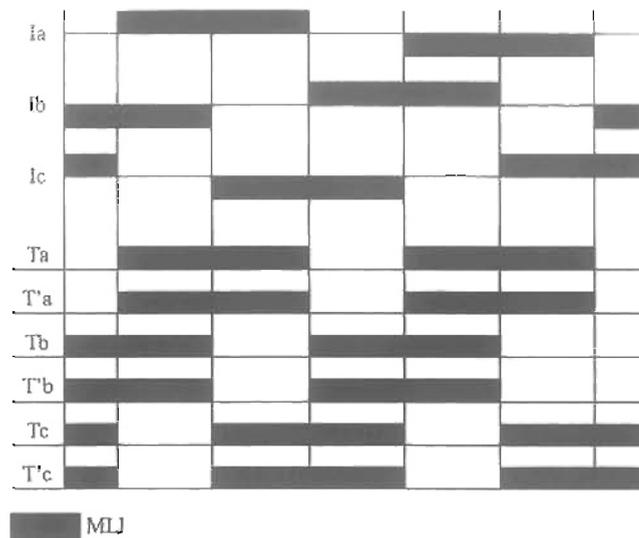


Figure a5.3.4 :
commande des interrupteurs
commande bipolaire

La commande tripolaire

On utilise trois régulateurs de courant qui délivrent trois grandeurs de commande.

Comparaison entre les différents types de commandes en fonctionnement moteur

La structure des commandes unipolaire et bipolaire ne nécessite qu'une seule boucle de courant (un seul régulateur), contrairement à la commande tripolaire. Par contre, seule la commande tripolaire permet de contrôler la durée de la commutation entre deux zones et de limiter les creux de couple. Pour des applications dans lesquelles on cherche à maintenir le couple constant (machines outils), la commande tripolaire est la plus adaptée, en particulier lorsque le « plat » des forces électromotrices est inférieur à 120° électriques.

La commande unipolaire est un peu plus complexe que la commande bipolaire. Cependant, par rapport à la commande bipolaire, la commande unipolaire présente les avantages suivants. L'amplitude de l'ondulation de la tension entre phases v_{ab} due à la MLI est divisée par deux. Le nombre de composants de puissance qui commutent est divisé par deux. La durée de commutation entre deux zones et les creux de couple sont plus faibles à basse vitesse.

Dans le domaine de la traction, où l'on peut accepter des creux de couple, la commande unipolaire est la plus adaptée en mode moteur.

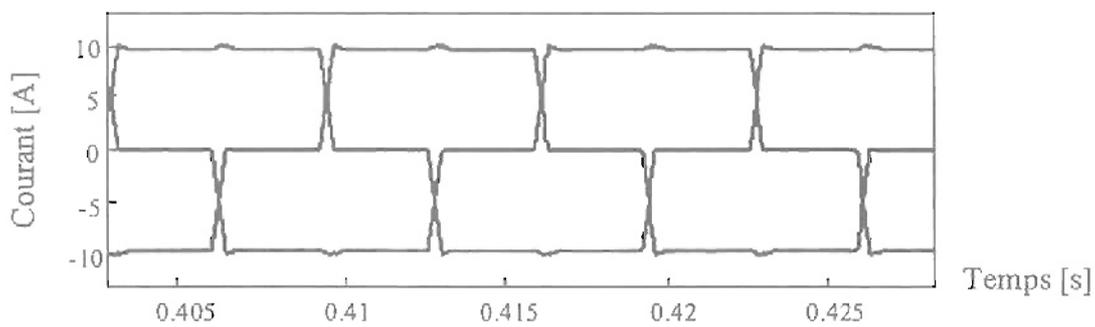


Figure a5.3.5 : allure des courants dans la machine (commande unipolaire), simulation réalisée avec le modèle moyen de l'onduleur

En mode frein, par contre, la commande unipolaire conduit à des durées de commutation importantes. L'allure des courants et donc celle du couple s'en trouvent fortement affectées.

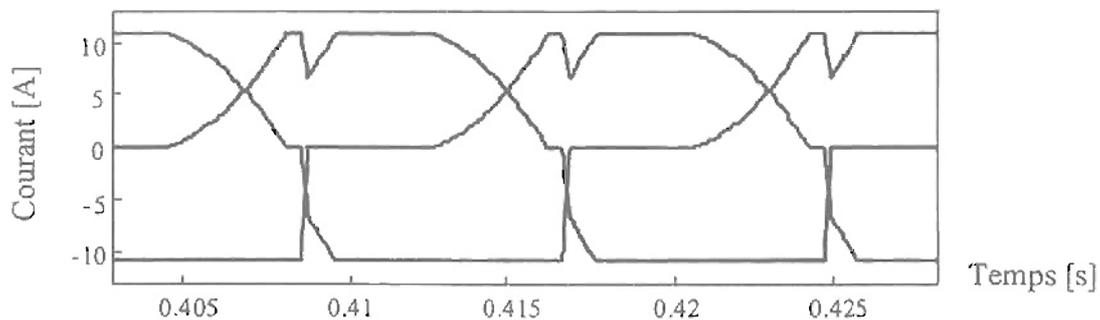


Figure a5.3.6 : allure des courants en mode frein pour la commande unipolaire

En mode frein, il faut par conséquent recourir à la commande bipolaire [Xinxiang]. Les courants ont alors une allure proche de celle observée en mode moteur.

Annexe 5.4 : commutation entre la zone 2 et la zone 3 (commande bipolaire)

Avant la commutation, T_a , $T'c$ et $D'a$, Dc sont les semi-conducteurs qui conduisent en alternance sur les bras a et c. Entre 0 et αT :

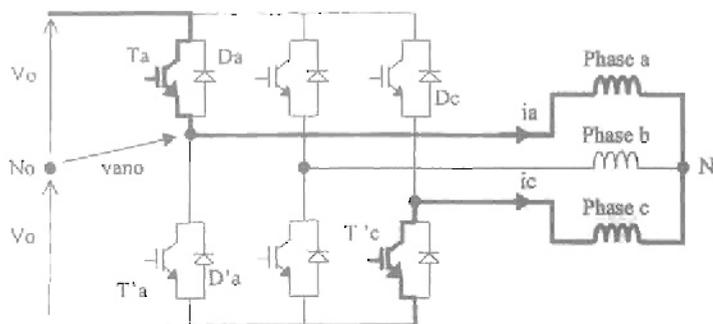


Figure a5.4.1 :
phases a et c alimentées

Pendant la commutation, le bras a n'est plus commandé. Le courant i_a diminue. Il passe par $D'a$. D'autre part, $T'b$, $T'c$ et $D'b$, Dc sont les semi-conducteurs qui conduisent en alternance sur les bras b et c. Le courant i_b s'établit.

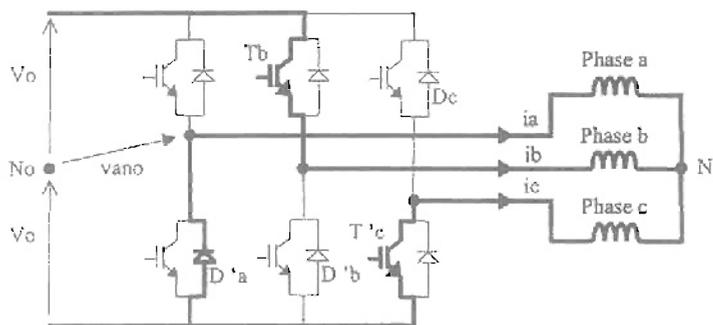


Figure a5.4.2 :
phases a, b et c alimentées

Après la commutation, $T'b$, $T'c$ et $D'b$, Dc sont les semi-conducteurs qui conduisent en alternance sur les bras b et c. Entre 0 et αT :

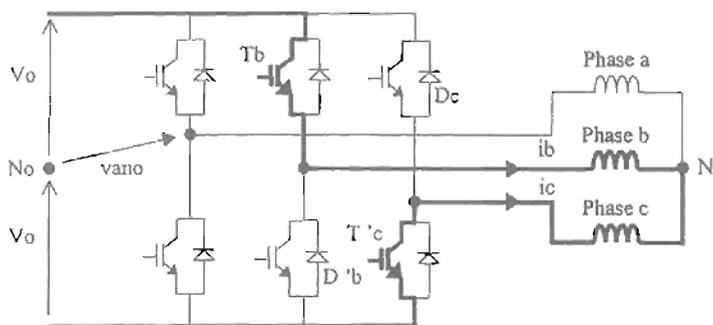


Figure a5.4.3 :
phases b et c alimentées

Annexe 5.5 : fonctionnement de l'onduleur Commande bipolaire (phases a et b de la machine sont alimentées)

Entre 0 et αT , on commande T_a et T'_b :

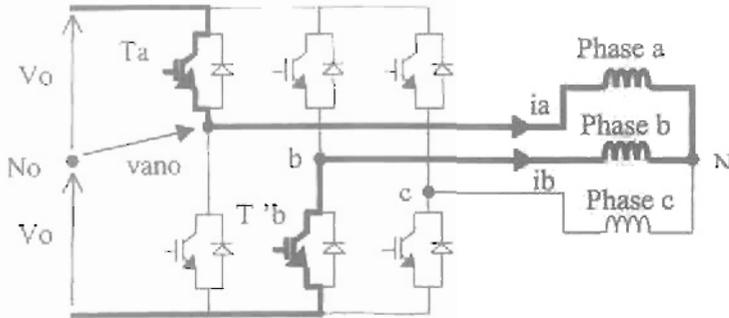


Figure a5.5.1 :
phases a et b alimentées
 T_a et T'_b commandés

Entre αT et T , on commande T'_a et T_b , mais ce sont D'_a et D_b qui conduisent :

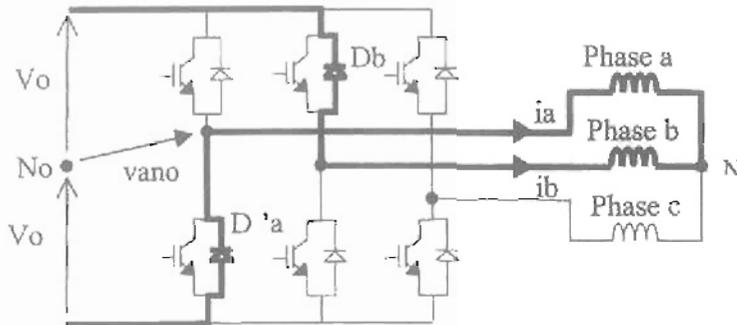


Figure a5.5.2 :
phases a et b alimentées
 D'_a et D_b conduisent

L'allure des tensions est la suivante :

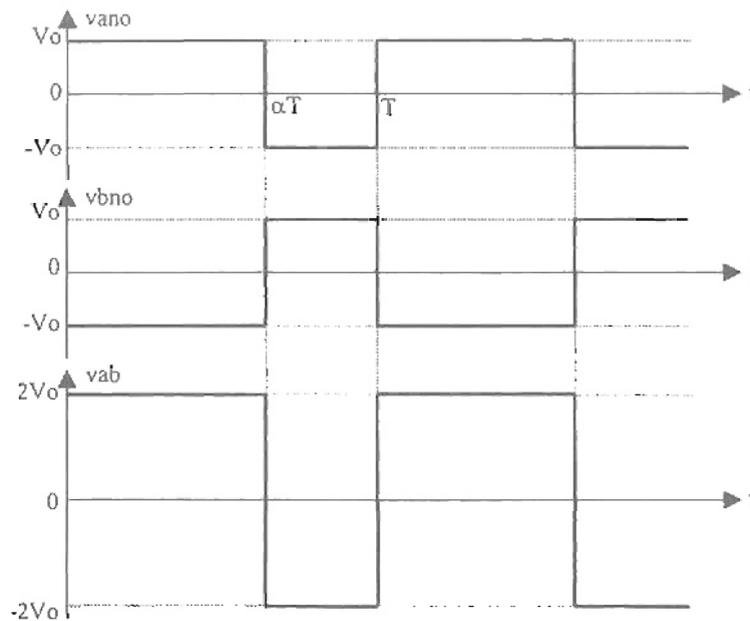


Figure a5.5.3 : allure des tensions (commande bipolaire)

Annexe 5.6 : fonctionnement de l'onduleur

Commande unipolaire (phases a et b de la machine alimentées)

Entre 0 et αT , on commande T_a et T'_b :

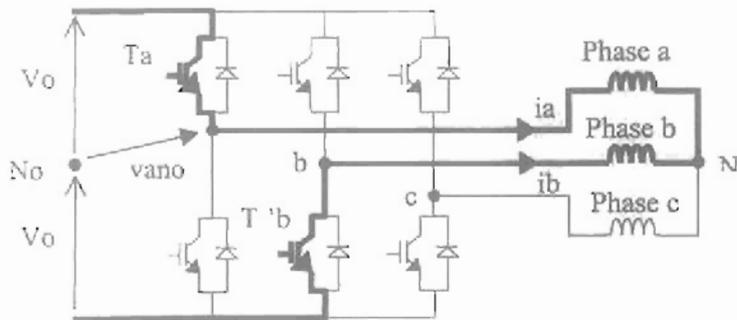


Figure a5.6.1 :
phases a et b alimentées
 T_a et T'_b commandés

Entre αT et T , on commande T'_a et T'_b ; ce sont $D'a$ et T'_b qui conduisent :

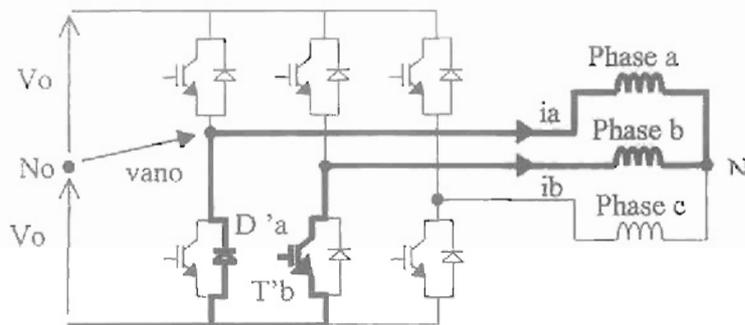


Figure a5.6.2 :
phases a et b alimentées
 $D'a$ et T'_b conduisent

L'allure des tensions est la suivante :

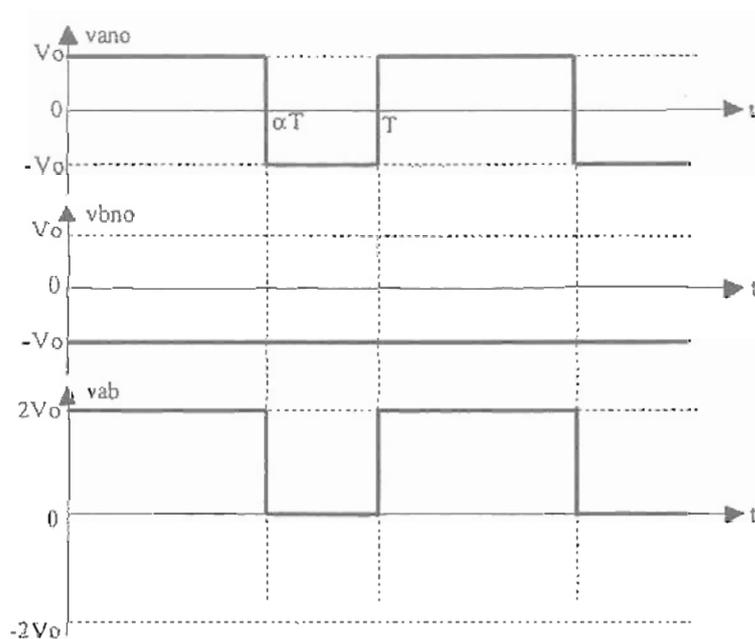


Figure a5.6.3 : allure des tensions (commande unipolaire)

Annexe 5.7 : caractéristiques des machines DC brushless

Tableau a5.7.1 : Caractéristiques de la machine Parvex LC 620 TJ

Couple nominal	$C_n = 5 \text{ Nm}$
Vitesse nominale	$\Omega_n = 3900 \text{ tr / min}$
Courant nominal	$I_n = 10.8 \text{ A}$
Couple impulsionnel	$C_{imp} = 19 \text{ Nm}$
Fem simple par 1000 tr/min à 25°C	$E = 26.5 \text{ V}$
Coefficient de couple électromagnétique	$K = 0.253 \text{ Nm / A}$
Résistance à 25°C	$R = 0.57 \Omega$
Inductance	$L = 3.4 \text{ mH}$
Moment d'inertie	$J = 6.48 \cdot 10^{-3} \text{ Kg m}^2$
Coefficient de frottements visqueux	$f = 12 \cdot 10^{-4} \text{ Nm s / rad}$
Couple de frottement sec	$C_s = 0.2 \text{ Nm}$
Tension délivrée par l'onduleur	$2V_o = 297 \text{ V}$

Tableau a5.7.2 : Caractéristiques de la machine utilisée dans les modèles de la chaîne de traction du robot mobile

Couple nominal	$C_n = 108 \text{ mNm}$
Vitesse nominale	$\Omega_n = 4982 \text{ tr / min}$
Courant nominal	$I_n = 3.2 \text{ A}$
Coefficient de couple électromagnétique	$K = 38.2 \cdot 10^{-3} \text{ Nm / A}$
Résistance à 25°C	$R = 0.65 \Omega$
Inductance	$L = 0.17 \text{ mH}$
Moment d'inertie	$J = 85 \cdot 10^{-7} \text{ Kg m}^2$
Coefficient de frottements visqueux	$f = 12 \cdot 10^{-7} \text{ Nm s / rad}$
Tension délivrée par l'onduleur	$2V_o = 24 \text{ V}$

