



HAL
open science

Gestion de l'énergie d'un système de piles à combustible alimenté par un réservoir d'hydrogène à hydrure métallique

Santiago Hernán Suárez

► **To cite this version:**

Santiago Hernán Suárez. Gestion de l'énergie d'un système de piles à combustible alimenté par un réservoir d'hydrogène à hydrure métallique. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCA019 . tel-04073239

HAL Id: tel-04073239

<https://theses.hal.science/tel-04073239v1>

Submitted on 18 Apr 2023

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.



**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTE**

**PRÉPARÉ À L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT -
MONTBELIARD**

École doctorale n°37

Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

SUAREZ Santiago Hernán

**Gestion de l'énergie d'un système de piles à combustible
alimenté par un réservoir d'hydrogène à hydrure métallique**

Thèse présentée et soutenue à Belfort, le 14 décembre 2022

Composition du Jury :

ELKEDIM Omar	Professeur à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard	Président
DE RANGO Patricia	Directrice de recherche, Institut Néel	Examinatrice
MUNTEANU Radu	Professeur à l'Universitatea Tehnica din Cluj-Napoca	Examineur
FORGEZ Christophe	Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
GUILBERT Damien	MCF (HDR) à l'Université de Lorraine	Rapporteur
DJERDIR Abdesslem	Professeur à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard	Directeur
AIT-AMIRAT Youcef	MCF à l'Université de Franche-Comté	Co-encadrant
CHABANE Djafar	MCF à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard	Co-encadrant

Titre : Gestion de l'énergie d'un système de piles à combustible alimenté par un réservoir d'hydrogène à hydrure métallique

Mots-clés : Réservoir à hydrure métallique, Pile à combustible PEMFC, Dégradation, Gestion de l'énergie.

Résumé : Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la contribution à l'avancée scientifique et technologique de l'utilisation des énergies renouvelables au moyen d'un système de piles à combustible PEMFC alimenté par l'hydrogène provenant d'un réservoir à hydrure métallique. La première partie du travail a été consacrée à la caractérisation de deux réservoirs commerciaux de cette technologie en mettant l'accent sur la dégradation de leurs performances. Des méthodes stochastiques ont été utilisées pour étudier l'impact du cyclage (charge /décharge) sur la variation des paramètres intrinsèques des réservoirs. Dans

la deuxième partie, les résultats de cette étude ont été mis en œuvre à travers un modèle énergétique du réservoir développé sous l'environnement MATLAB /Simulink. Ce dernier modèle a fait l'objet d'une validation expérimentale grâce à un banc de test spécialement réalisé à cet effet. Le phénomène de vieillissement a été mis en évidence, apportant ainsi une avancée significative notamment en vue de l'industrialisation de ce type de solution. Finalement, le couplage thermo-fluidique entre la pile à combustible et le réservoir d'hydrure a été expérimenté, modélisé et simulé numériquement.

Title : Energy management of a fuel cell system powered by a metal hydride tank

Keywords : Metal hydride storage, Fuel cell PEMFC, Degradation, Energy management.

Abstract : This thesis work is part of the contribution to the scientific and technological advancement of the use of renewable energies based on a PEMFC fuel cell system powered by hydrogen from a metal hydride tank. The first part of the work was devoted to the characterisation of two commercial tanks of this technology with emphasis on their performance degradation. Stochastic methods were used to study the impact of cycling (charge/discharge) on the variation of the tanks' intrinsic parameters. In a se-

cond part, the results of this study were implemented through an energy model of the tank developed under the MATLAB /Simulink environment. The model was validated experimentally on a specially designed test bench. The ageing phenomenon was highlighted, providing a significant advance, particularly with a view to the industrialisation of this type of solution. Finally, the thermo-fluidic coupling between the fuel cell and the hydride tank was experimented, modeled and numerically simulated.

En mémoire d'Antonio et Catalina

Remerciements

Je voudrais avant tout remercier mon directeur de thèse, M. Abdesslem Djerdir, qui a pensé à moi pour postuler et faire partie de ce projet alors que je vivais à l'autre bout du monde à plus de 10 000 km. A mes co-encadrants, M. Youcef Ait-Amirat et M. Djafar Chabane avec qui, à mon avis personnel, on forme une équipe dynamique, productive et efficace. Sans oublier M. N'Diaye et M. Candusso, pour leurs conseils et recommandations au fil des ans. Je remercie ce groupe de travail composé d'experts dans le domaine mais surtout d'excellentes personnes pour leur confiance qu'ils m'ont donnée au cours de ma thèse, chacune de nos conversations a été bénéfique tant sur le plan humain que scientifique.

Je veux remercier les membres du jury M. Elkedim, Mme De Rango et M. Munteanu pour leur présence malgré leur emploi du temps chargé, en particulier M. Guilbert et M. Forget pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Ma profonde gratitude va également au personnel de l'UTBM, en particulier aux membres des laboratoires FEMTO-ST et FCLAB, Laurence, Silviya, Xavier, Violaine et Bruno, pour leur accueil, encouragements, gentillesse et soutien. Bien entendu, je voudrais remercier mes amis et collègues Romain, Fabian, Julie, Meziane, Damien, Flavie, Sudnya, Jérémy, Fatimatou, Elissa, Clement, Abderazek et Raphaël qui ont fait de ces années un moment plus agréable en partageant les moments de joie et de tristesse, en étant présents dans les moments heureux et difficiles. En particulier à mes camarades de bureau, Abdelkader, Hugo, Suyao, Yunjin, Corey et Agnès, avec qui partager chaque jour un espace de confiance, convivialité, gentillesse et joie est vraiment l'une des meilleures expériences.

Je ne pouvais pas terminer ces remerciements sans parler de ma famille. Tout d'abord mes chers parents Pablo et Perla qui ont eu confiance en mes capacités quand je n'avais pas confiance en moi-même. Ils ont fait tout leur possible, abandonnant souvent leurs rêves et envies pour que ma sœur et moi puissions réaliser les nôtres. Merci à ma sœur Agustina et à ma grand-mère Nelida d'avoir toujours été à mes côtés et de m'avoir aidé à voir la vie autrement. À ma tante Silvia qui, depuis mon enfance, me donne le présent le plus important qui puisse être offert, la connaissance et la maîtrise de différentes langues, la clé qui ouvre la porte de la vie professionnelle à l'international.

Table des matières

Nomenclature	xi
Introduction générale	1
1 Le stockage d'hydrogène et son utilisation dans la cogénération	5
1.1 Introduction	6
1.2 Situation actuelle	7
1.2.1 Croissance de la population	7
1.2.2 Une demande énergétique en hausse	8
1.2.3 Croissance des émissions de CO_2	10
1.2.4 Elévation de la température moyenne	11
1.3 L'hydrogène comme vecteur d'énergie	12
1.4 Technologies de stockage d'hydrogène	13
1.4.1 Stockage haute pression	14
1.4.2 Stockage de l'hydrogène sous forme liquide	16
1.4.3 Stockage par physisorption (adsorption)	18
1.4.4 Stockage dans les hydrures	18
A- Hydrures métalliques élémentaires	19
B- Hydrures intermétalliques	19
C- Hydrures métalliques complexes	20
D- Hydrures chimiques	20
1.5 Les hydrures métalliques comme moyen de stockage de l'hydrogène	21
1.5.1 Potentiel de Lennard-Jones	21
1.5.2 Pression-composition-température (PCT)	23
1.5.3 Hystérésis et pente	25
1.5.4 Stabilité des hydrures métalliques	26
1.6 Piles à combustible	27
1.6.1 Fonctionnement	27
1.6.2 Types de piles à combustible	28
A- Piles à combustible alcalines (AFC)	29

	B- Piles à combustible à acide phosphorique (PAFC)	29
	C- Piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)	29
	D- Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	30
	E- Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	30
	F- Pile à combustible à méthanol direct (DMFC)	31
1.7	Cogénération de chaleur et d'électricité	32
1.8	Positionnement des travaux de thèse	34
1.9	Conclusion	34
2	Caractérisation des hydrures métalliques à l'échelle du réservoir	37
2.1	Introduction	37
2.2	Caractérisation à l'échelle du réservoir commercial	40
2.3	Caractérisation statique	43
	2.3.1 Résultats de la caractérisation	44
	2.3.2 Coube Pression - Concentration - Température (PCT).	48
	2.3.3 Calcul des pressions d'équilibre et de l'hystérésis.	49
	2.3.4 Calcul des paramètres thermodynamiques.	50
2.4	Caractérisation dynamique	52
	2.4.1 Résultats de la caractérisation	53
2.5	Conclusion	56
3	Étude de la dégradation des réservoirs d'hydrure métallique	57
3.1	Introduction	57
3.2	Méthode d'estimation des paramètres	58
	3.2.1 Initialisation des paramètres	60
	3.2.2 Modèle du réservoir d'hydrure métallique	60
	3.2.3 Fonction d'évaluation	63
	3.2.4 Algorithmes pour actualiser les paramètres	63
	A- Optimisation par essaims de particules (PSO)	64
	B- Algorithme génétique (GA)	65
	C- Évolution différentielle (DE)	66
3.3	Validation de la méthode proposée	67
	3.3.1 Résultats expérimentaux de la caractérisation du réservoir	68
	3.3.2 Sélection d'algorithme	70
	3.3.3 Application de l'algorithme sélectionné à la méthode d'estimation des paramètres	72
	3.3.4 Résultat de l'estimation des paramètres	75
3.4	Sensibilité des performances du réservoir à la variation des paramètres . . .	76
3.5	Les causes de la dégradation	79
3.6	Conclusion	80

4	PEMFC et la cogénération à deux étapes de son cycle de vie	81
4.1	Introduction	82
4.2	Composants d'une pile à combustible	83
4.2.1	Plaquette bipolaire	83
4.2.2	Couche de diffusion	85
4.2.3	Couche catalytique	85
4.2.4	Membrane	86
4.3	Électrochimie	87
4.3.1	Polarisation d'activation	89
4.3.2	Polarisation résistive	89
4.3.3	Polarisation de concentration	90
4.3.4	Tension réelle	91
4.3.5	Puissance produite	92
4.3.6	Efficacité	94
4.4	Chaleur générée	94
4.5	Banc d'essai	96
4.5.1	Circuit électrique	97
4.5.2	Circuit des réactifs	97
4.5.3	Circuit de contrôle thermique	99
4.5.4	Systèmes de sécurité	100
4.6	Résultats expérimentaux	100
4.6.1	Conditions de fonctionnement	104
4.7	Perte de rendement électrique due à la dégradation	106
4.8	Conclusion	110
5	Gestion de l'énergie de l'ensemble PEMFC – Réservoir à hydrures	113
5.1	Introduction	113
5.1.1	Mécanisme de régulation thermique	114
	Refroidissement de l'air	115
	Dissipateurs de chaleur	115
	Refroidissement liquide	116
	Refroidissement par changement de phase	116
5.1.2	Modalités de réutilisation de la chaleur	117
5.2	Conception d'un système de cogénération à base de piles à combustible	118
5.3	Modélisation des composants du système	120
5.3.1	Réservoir d'hydrure métallique	120
5.3.2	Pile à combustible	122
5.3.3	Système de redistribution de la chaleur	124
5.4	Critères d'évaluation	126
5.4.1	Débit et pression de l'hydrogène	126
5.4.2	Température de la pile à combustible	127
5.4.3	Chaleur du réservoir d'hydrure métallique	128
5.5	Système de contrôle	129

5.6	Analyse des résultats	132
5.7	Conclusion	144
	Conclusion générale	147
	Publications	151

Table des figures

1.1	Croissance de la population mondiale et par continent au cours des années.	8
1.2	Consommation mondiale d'énergie primaire par source.	9
1.3	Production d'électricité à partir de trois sources d'énergie.	10
1.4	Émissions annuelles de CO_2 au niveau mondial et par continent.	11
1.5	Variation de la température moyenne mondiale par rapport à la température de référence 1961-1990.	12
1.6	(a) Réservoir de stockage d'hydrogène à 200 [bar]. (b) Réservoir de stockage d'hydrogène à 350 [bar]	15
1.7	Modalités de stockage et de transport de l'hydrogène sous forme liquide	17
1.8	Le potentiel de Lennard-Jones de l'hydrogène atomique et moléculaire.	22
1.9	Processus de formation des hydrures	23
1.10	A gauche, les courbes PCT à différentes températures et à droite le graphe de van't Hoff	24
1.11	Hystérésis entre le processus d'absorption et le processus de désorption ; indiquant la pente de la région du plateau.	26
1.12	Comparaison des différents types de piles à combustible	32
2.1	Schéma simplifié de la méthode volumétrique	38
2.2	Schéma simplifié de la méthode gravimétrique	39
2.3	Schéma synoptique d'un banc d'essai (PID)	40
2.4	Modes de fonctionnement selon le process	41
2.5	Banc d'essai	42
2.6	Diagramme de flux de la caractérisation statique des réservoirs d'hydrures	43
2.7	Débit et température en fonction du temps pour le processus d'absorption statique	44
2.8	Pression et température en fonction du temps pour le processus d'absorption statique	45
2.9	Chaleur pendant le processus d'absorption	45
2.10	Débit et température en fonction du temps pour le processus de désorption statique	46

2.11	Pression et température en fonction du temps pour le processus de désorption statique	46
2.12	Chaleur pendant le processus de désorption	47
2.13	Masse de H_2 en fonction du temps	48
2.14	Les courbes PCT obtenues par le traitement des Figures 2.7, 2.10, 2.8 et 2.11	49
2.15	Graphique de Van't Hoff	51
2.16	Diagramme de flux de la caractérisation statique des réservoirs d'hydrures .	52
2.17	Débit d'hydrogène en fonction du temps	53
2.18	Pression en fonction du temps pour le processus dynamique	53
2.19	Masse de H_2 en fonction du temps	54
2.20	Température en fonction du temps pour le processus d'absorption et de désorption dynamique	54
2.21	Chaleur pendant le processus d'absorption	55
2.22	Chaleur pendant le processus de désorption	55
3.1	Schéma du méthode proposée	59
3.2	Modèle synoptique	60
3.3	Organigramme de l'algorithme PSO	64
3.4	Organigramme de l'algorithme GA	65
3.5	Organigramme de l'algorithme DE	66
3.6	(a) Réservoir d'hydrure métallique étudié ; (b) Véhicule Mobypost.	67
3.7	Pression en fonction de la concentration (PCT) à une température de 21 [$^{\circ}C$]	68
3.8	Comparaison des résultats obtenus en appliquant les différents algorithmes	71
3.9	Comparaison de la convergence de différents algorithmes	72
3.10	Organigramme de la méthode d'identification des paramètres en utilisant PSO	73
3.11	Stratégie d'optimisation de l'algorithme PSO	74
3.12	Process d'absorption	77
3.13	Process de désorption	78
4.1	Schéma représentatif d'une cellule	82
4.2	Plaques bipolaires (source : FCLab)	84
4.3	Couche de diffusion (source : FCLab)	85
4.4	Couche de diffusion, catalyseur et membrane ensemble (source : FCLab) .	86
4.5	Pertes de tension dans une cellule	91
4.6	Courbe de polarisation d'une cellule à membrane échangeuse de protons . .	92
4.7	Puissance générée dans une cellule	93
4.8	Distribution de l'énergie disponible dans l'hydrogène	95
4.9	Diagramme fluide (PID) du banc d'essai pour la PEMFC	96
4.10	Schéma du circuit électrique du banc d'essai de PEMFC	97
4.11	Schéma du circuit des réactifs du banc d'essai pour PEMFC	98
4.12	Schéma du circuit de contrôle de la température	99
4.13	Courant électrique demandé	102

4.14	Tension générée	102
4.15	Puissance électrique générée	103
4.16	Puissance thermique extraite	103
4.17	Débit d'hydrogène du circuit anodique	104
4.18	Débit d'air du circuit cathodique	105
4.19	Débit d'air du circuit cathodique	105
4.20	Tension des cellules témoins	106
4.21	Comparaison des tensions des cellules individuelles	108
4.22	Variation du rendement électrique et thermique entre les différents états de vie d'une pile à combustible	110
5.1	PID du système à étudier	119
5.2	Circuit d'hydrogène de la source (les réservoirs) à la consommation (la pile)	127
5.3	Circuit de refroidissement de la pile	128
5.4	Circuit de redistribution de la chaleur	129
5.5	Schéma général de la régulation au moyen d'un contrôleur PID	130
5.6	Schéma représentatif du contrôle appliqué	131
5.7	Modèle de système dans Simulink (Matlab)	133
5.8	Courant demandé à la pile à combustible	133
5.9	Tension de la pile à combustible	134
5.10	(1) Température d'entrée du circuit primaire de la pile à combustible. (2) Température de sortie du circuit d'eau primaire dans la pile. (3) Température à l'entrée du réservoir du circuit secondaire.(4) Température à la sortie du réservoir. (5) Température du ballon d'eau chaude	136
5.11	Pression d'hydrogène à la sortie du réservoir	137
5.12	Capacité gravimétrique du réservoir d'hydrure métallique	138
5.13	Puissance électrique générée par la pile ainsi que la puissance thermique disponible pour sa revalorisation	139
5.14	Quantité de chaleur demandée par le réservoir d'hydrure métallique pour assurer sa réaction	140
5.15	(1) Rendement électrique de la pile à combustible. (2) Rendement cumulé en utilisant la chaleur pour la désorption du réservoir d'hydrure métallique. (3) Rendement cumulé en utilisant toute la chaleur disponible	142
5.16	Pourcentage d'ouverture des électrovannes	144

Liste des tableaux

1.1	Méthodes de stockage de l'hydrogène	14
2.1	Tableau des instruments utilisés sur le banc d'essai	42
2.2	Pressions d'équilibre et hystérésis	50
2.3	Valeurs d'enthalpie et d'entropie	51
3.1	Valeurs quantitatives obtenues à partir des Figures 3.7(a) et 3.7(b)	69
3.2	Valeurs optimales pour les paramètres physiques analysés	70
3.3	Critères de comparaison entre les algorithmes	72
3.4	Comparaison des paramètres estimés après application du méthode	75
3.5	Combinaisons possibles pour la variation des paramètres	76
4.1	Caractéristiques de la PEMFC	101
5.1	Principales techniques de refroidissement d'une PEMFC	114
5.2	Équations du réservoir d'hydrure métallique	121
5.3	Valeurs prises par les paramètres du modèle de réservoir d'hydrure métallique	122
5.4	Équations du modèle de pile à combustible	123
5.5	Valeurs prises par les paramètres du modèle de pile à combustible	124
5.6	Valeurs des différents coefficients pour les contrôleurs d'électrovannes	132

Nomenclature

Constantes physiques

ξ	Porosité	ρ	Masse volumique (kg/m^3)
H/M	Atomes d'hydrogène par atome de métal	k_r	Cinétique des réactions ($kg/(s m^3)$)
λ	Stœchiométrie	C_p	Capacité thermique ($J/kg/K$)
ς	Constante semi-empirique	K_u	Coefficient de transfert ($W/m/K$)
M_{H_2}	Masse molaire de l'hydrogène (kg/mol)	ΔH	Enthalpie (J/mol)
ΔS	Entropie ($J/(K mol)$)	P	Pression (bar)
C	Constante cinétique de la réaction ($1/s$)	E	Énergie d'activation (J/mol)
Q	Chaleur (W)	t	Temps (s)
D	Diamètre (m)	L	Longueur (m)
V	Volume (m^3)	m	Masse (kg)
\dot{m}	Débit massique (kg/s)	\dot{V}	Débit volumique (Nl/min)
e^-	Electron	n	Nombre d'électrons
LVH	Pouvoir calorifique inférieur (J/mol)	HHV	Pouvoir calorifique supérieur (J/mol)
E^o	Tension de Nernst (V)	ΔG	Énergie libre de Gibbs (J/mol)
F	Constant de Faraday 96485.332 (C/mol)	p	Pression partielle (bar)
R	Constante universelle 8,314 ($J/mol.K$)	T	Température (K)
I	Courant (A)	V	Tension (V)
ι	Épaisseur	A	Surface active (cm^2)
Re	Résistance ohmique	I_{max}	Courant maximal (A)
v	Polarisations (V)	N	Nombre de cellules
P	Puissance électrique (W)	\dot{m}	Débit (Nl/min)
η	Rendement (%)		

Sous-index

<i>elec</i>	Électrique	<i>ther</i>	Thermique
<i>g</i>	Gazeux	<i>l</i>	Liquide
<i>O₂</i>	Oxygène	<i>H₂</i>	Hydrogène
<i>o</i>	Réversible	<i>pac</i>	Pile à combustible
<i>d</i>	Desorption	<i>f</i>	formation
<i>0</i>	Initiale ou croisée	<i>s</i>	Solide
<i>a</i>	Absorption	<i>eq</i>	Équilibre
<i>in</i>	Entrée	<i>out</i>	Sortie
<i>MH</i>	Hydruure métallique	<i>M</i>	Métal
<i>Ref</i>	Reference	<i>0</i>	Empty
<i>w</i>	Eau		

Introduction générale

À cause de la hausse de la population et du développement des activités humaines, les besoins énergétiques se sont considérablement intensifiés, augmentant les processus industriels, les transports et la consommation d'énergie. Cette dernière est de plus en plus difficile, car elle repose largement sur l'utilisation de ressources naturelles non renouvelables (le gaz, le pétrole et le charbon). Leur combustion émet une grande quantité de déchets polluants, qui contribuent au réchauffement climatique en raison notamment des émissions de gaz à effet de serre. C'est pourquoi la communauté scientifique travaille sur des méthodes et des technologies alternatives afin de favoriser une transition énergétique permettant de réduire les émissions de gaz à effet de serre grâce à une utilisation responsable de l'énergie provenant de sources renouvelables.

Ces dernières années, l'hydrogène est devenu important dans la lutte contre le changement climatique en raison de sa capacité énergétique, de l'absence d'émissions de gaz à effet de serre et de son abondance dans tous les pays du monde, ce qui en fait un substitut idéal aux combustibles fossiles. D'autre part, l'un des dispositifs capables de transformer l'énergie de l'hydrogène en électricité au moyen d'une réaction chimique est la pile à combustible, applicable dans les domaines stationnaires et mobiles. Toutefois, pour que l'économie de l'hydrogène se développe, l'hydrogène doit relever un défi majeur en matière de stockage et de transport en raison de sa faible masse volumique.

Les méthodes actuelles de stockage de l'hydrogène peuvent être divisées en techniques de stockage physique telles que la compression et la liquéfaction, ainsi que les techniques de stockage chimique telles que l'adsorption, l'absorption et la liaison chimique. Parmi ces méthodes, l'absorption d'hydrogène à l'aide d'hydrures intermétalliques (MH) a suscité un grand intérêt comme technique de stockage de l'hydrogène, en raison de sa masse volumique et de sa faible pression de fonctionnement lorsque le poids du réservoir n'est pas un problème majeur. L'application pratique du stockage d'hydrogène MH doit être étudiée, analysée et assimilée lorsqu'elle est couplée à un système de piles à combustible.

La présente thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche (DHyPAC)¹, financé par la région Bourgogne Franche-Comté et l'EUR-EPHI d'UBFC. Il provient d'une succession de travaux de recherche associés aux systèmes d'hydrogène dont le stockage se fait

1. Durabilité des réservoirs d'hydrogènes à Hydrures associés aux Piles A Combustibles

à basse pression dans des alliages d'hydrures métalliques. Son origine remonte au projet européen "Mobypost"², dont la finalité était de définir et d'évaluer un système hybride pour un véhicule à hydrogène conçu pour un cycle avec un grand nombre de démarrages et d'arrêts. Il a été suivi par le projet "OenVHy"³, qui visait à approfondir la maîtrise des phénomènes de couplage thermique/électrique entre les composants du système. L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension du comportement dynamique des systèmes composés d'une pile à combustible et d'un stockage d'hydrogène dans des hydrures métalliques, en tenant compte du vieillissement individuel des composants et de son impact sur les conditions de fonctionnement. Cette compréhension permettra d'estimer et de prédire les différents états de fonctionnement, afin d'optimiser les lois de contrôle et de maximiser le rendement énergétique du combustible.

Ce manuscrit présente les points principaux de cette investigation, en expliquant le problème étudié, les méthodologies appliquées et les résultats obtenus à la fois de manière expérimentale et par simulation. Il se compose de cinq chapitres, d'une introduction générale, d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques.

Le premier chapitre présente le contexte de la situation démographique, énergétique et climatique actuelle. Il expose les avantages que présente l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Les diverses technologies employées pour le stockage de l'hydrogène sont décrites. Une évaluation de ces technologies est faite en fonction des principes de stockage, de la sécurité et des conditions de travail. L'analyse de la technologie de stockage à l'état solide est approfondie. Le fonctionnement de la pile à combustible et les différents types en fonction de l'électrode utilisée sont présentés. Le principe de la cogénération et ses avantages en termes d'utilisation de l'énergie sont évoqués.

Le deuxième chapitre est destiné à la caractérisation expérimentale des paramètres spécifiques d'une paire de réservoirs commerciaux à hydrure métallique. Une méthode de caractérisation statique, dynamique et énergétique est exposée. Cela permet de déterminer les paramètres fondamentaux tels que la capacité de stockage, le besoin en chaleur et la pression de travail. La proportion d'hydrogène absorbée/désorbée par les hydrures métalliques dans le réservoir est contrôlée selon différents critères. Simultanément, plusieurs paramètres, tels que la température et la pression, sont mesurés.

Dans le troisième chapitre, une méthode de calcul est proposée pour l'estimation des paramètres intrinsèques. Pour ce faire, un modèle multiphysique, les données expérimentales obtenues dans le chapitre précédent et des algorithmes stochastiques sont utilisés. Grâce à l'estimation, il sera possible de déduire la dégradation de la performance des réservoirs, d'observer quels sont les paramètres qui varient, de voir la sensibilité de chacun d'entre eux et comment ils affectent la performance du réservoir. Les raisons physiques de la diminution de la durabilité sont également présentées.

Dans le quatrième chapitre, une analyse d'une pile à combustible PEMFC est effectuée. Chacun de ses éléments et sa fonction est mis en évidence. Les équations qui modélisent le comportement électrique et thermique sont présentées. L'accent est mis sur la cha-

2. Mobility with Hydrogen for Postal Delivery

3. Optimisation énergétique d'un Véhicule Hybride à Hydrogène

leur produite au cours de la réaction. Une caractérisation expérimentale d'une pile de 650W est réalisée dans laquelle la puissance électrique générée et la chaleur produite sont évaluées. Son rendement est obtenu et ses conditions de fonctionnement sont présentées. Les résultats expérimentaux seront analysés pour deux états différents en se focalisant sur la dégradation des performances et les raisons physiques pour lesquelles cette dernière se produit.

Le chapitre cinq présente la modélisation énergétique d'un système composé d'une pile à combustible, d'un réservoir d'hydrure et d'un ensemble de composants permettant l'exploitation et la redistribution de la chaleur générée par la réaction de la pile à combustible. Le modèle est réalisé sous Matlab Simulink permettant de présenter différents scénarios dans lesquels les dégradations individuelles du réservoir d'hydrure métallique et de la pile à combustible sont incorporés, dans le but d'analyser l'impact sur la performance globale du système.

La conclusion générale présente une synthèse des résultats obtenus dans chaque chapitre et des perspectives des travaux de recherche.

Chapitre 1

Le stockage d'hydrogène et son utilisation dans la cogénération

Sommaire

1.1	Introduction	6
1.2	Situation actuelle	7
1.2.1	Croissance de la population	7
1.2.2	Une demande énergétique en hausse	8
1.2.3	Croissance des émissions de CO_2	10
1.2.4	Elévation de la température moyenne	11
1.3	L'hydrogène comme vecteur d'énergie	12
1.4	Technologies de stockage d'hydrogène	13
1.4.1	Stockage haute pression	14
1.4.2	Stockage de l'hydrogène sous forme liquide	16
1.4.3	Stockage par physisorption (adsorption)	18
1.4.4	Stockage dans les hydrures	18
1.5	Les hydrures métalliques comme moyen de stockage de l'hydrogène	21
1.5.1	Potentiel de Lennard-Jones	21
1.5.2	Pression-composition-température (PCT)	23
1.5.3	Hystérésis et pente	25
1.5.4	Stabilité des hydrures métalliques	26
1.6	Piles à combustible	27
1.6.1	Fonctionnement	27
1.6.2	Types de piles à combustible	28
1.7	Cogénération de chaleur et d'électricité	32
1.8	Positionnement des travaux de thèse	34
1.9	Conclusion	34

1.1 Introduction

Ces deux derniers siècles, l'humanité a exploité de manière croissante et démesurée les formes d'énergie à forte densité énergétique telles que le bois, le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Avec les technologies associées, cela a permis d'accéder à des services plus avancés dans le monde des télécommunications, des transports et de l'industrie. L'énergie stockée depuis des siècles dans les combustibles fossiles permet aujourd'hui de minimiser les temps de processus et les distances. Nos sociétés sont dépendantes des combustibles fossiles. De même, la demande d'énergie par habitant est en constante évolution, ce qui est un signe de développement et de prospérité. Ce phénomène, conjugué à la croissance de la population mondiale, explique la demande croissante de combustibles fossiles pour satisfaire les besoins [1].

La consommation de combustibles fossiles a donné lieu à des problèmes environnementaux majeurs et à une augmentation des concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre. Il existe différentes lignes d'action, toutes compatibles entre elles, afin de réduire les émissions de CO_2 . La première est axée sur la réduction de la demande énergétique mondiale, ce qui est peu probable à l'heure actuelle, car cela nécessite un changement de mode de vie et de consommation. La deuxième approche consiste à améliorer l'efficacité des processus énergétiques. Finalement, la matrice énergétique doit être réorientée vers des sources d'énergie à émissions de carbone faibles ou nulles. Les solutions les plus prometteuses à l'heure actuelle sont l'énergie nucléaire et les énergies renouvelables. Certaines énergies renouvelables présentent l'inconvénient d'être intermittentes. L'électricité qui peut en être produite ne peut pas non plus être stockée pendant une longue période et en grande quantité. Pour toutes ces raisons, il faut un élément ou un vecteur énergétique qui permette son transport, son accumulation et son utilisation en fonction de la demande.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et il est réparti de manière homogène sur la terre. Il possède des propriétés chimiques qui le rendent particulièrement adapté à une utilisation en tant que carburant, puisque sa puissance énergétique par unité de masse est presque trois fois supérieure à celle de l'essence. Il est également possible de le stocker, de le transporter et de le distribuer, ce qui permettrait de l'appliquer à tout segment de la demande. L'hydrogène a donc un grand potentiel en tant que vecteur énergétique pour les énergies renouvelables. Cependant, l'hydrogène ne se trouve généralement pas sous sa forme pure mais en combinaison avec d'autres éléments, et sa densité énergétique à température et pression ambiantes est plutôt faible [2].

Il figure actuellement dans les programmes politiques des pays du monde entier, renforçant les actions par des développements industriels, des investissements et des politiques publiques en faveur de l'hydrogène. La plupart des constructeurs automobiles poursuivent d'importants programmes de développement de véhicules à pile à combustible, et les compagnies pétrolières élaborent de nouveaux programmes pour anticiper l'important marché futur de l'hydrogène. Afin qu'une économie de l'hydrogène soit possible les défis suivants doivent être relevés :

- Viabilité économique de la production d' H_2 ;
- Création d'une nouvelle infrastructure de transport et de distribution d'hydrogène ;

- Développement de systèmes de stockage d'hydrogène dans des véhicules plus autonomes et durables ;
- Diminution des coûts de production des piles à combustible

Le développement de véhicules fonctionnant à l'hydrogène et l'infrastructure d'approvisionnement devront être construits à grande échelle. Toutes ces initiatives ne peuvent être menées indépendamment les unes des autres, mais de manière intégrée, en impliquant les domaines de la société [3].

1.2 Situation actuelle

Afin de comprendre ce qui pousse la communauté scientifique et motive en particulier cette thèse de doctorat, il est nécessaire de comprendre la situation actuelle sous différents aspects tels que la démographie, l'énergie et le changement climatique. La hausse de la périodicité et de l'intensité des cataclysmes naturels, l'acidification et la montée du niveau des océans, la diminution de la biodiversité et la prolifération des maladies sont liées à l'impact de l'homme sur la planète [4].

1.2.1 Croissance de la population

La croissance de la population ou démographique est l'évolution du nombre de personnes dans une région géographique donnée sur une certaine période. La Figure 1.1 montre la croissance de la population mondiale au fil des ans, avec un changement marqué de la courbe démographique après la révolution industrielle [5]. Les causes peuvent être diverses. Comme la fécondité et les conditions de santé, lorsqu'une population atteint des conditions de santé optimales, lui permettant de vivre au-delà de l'âge de la reproduction et d'agrandir les familles, les taux de natalité augmentent généralement. L'augmentation de la longévité est une autre cause ; les gens vivent plus longtemps grâce aux progrès de la médecine. La migration est la troisième cause, l'arrivée et le départ d'individus qui décident de faire leur vie ailleurs, contribuant à l'enrichissement culturel et génétique. L'évolution de la qualité de vie générale, une économie florissante, une politique stable, une forte demande de travailleurs ou un grand marché de consommation de services sont souvent des facteurs qui génèrent l'immigration et une croissance positive de la population [6].

La croissance de la population mondiale a des aspects positifs pour le développement de la société mais elle a aussi des effets négatifs sur la planète. Le changement climatique lié, directement ou indirectement, à l'activité humaine s'accroît. C'est là qu'interviennent les gaz à effet de serre, qui s'accumulent dans l'atmosphère et retiennent la chaleur, augmentant l'effet de serre et contribuant à une augmentation de la température moyenne de la planète. La biodiversité, entendue comme la variété des êtres vivants qui peuplent la planète, diminue ou disparaît. La croissance démographique a un impact sur la biodiversité en raison de l'augmentation de l'activité humaine. L'homme épuise les ressources naturelles de la planète. La surexploitation actuelle des ressources naturelles génère un

énorme déficit, car on consomme chaque année 20 % de plus que ce qui peut être régénéré, et ce pourcentage ne cesse d'augmenter [7].

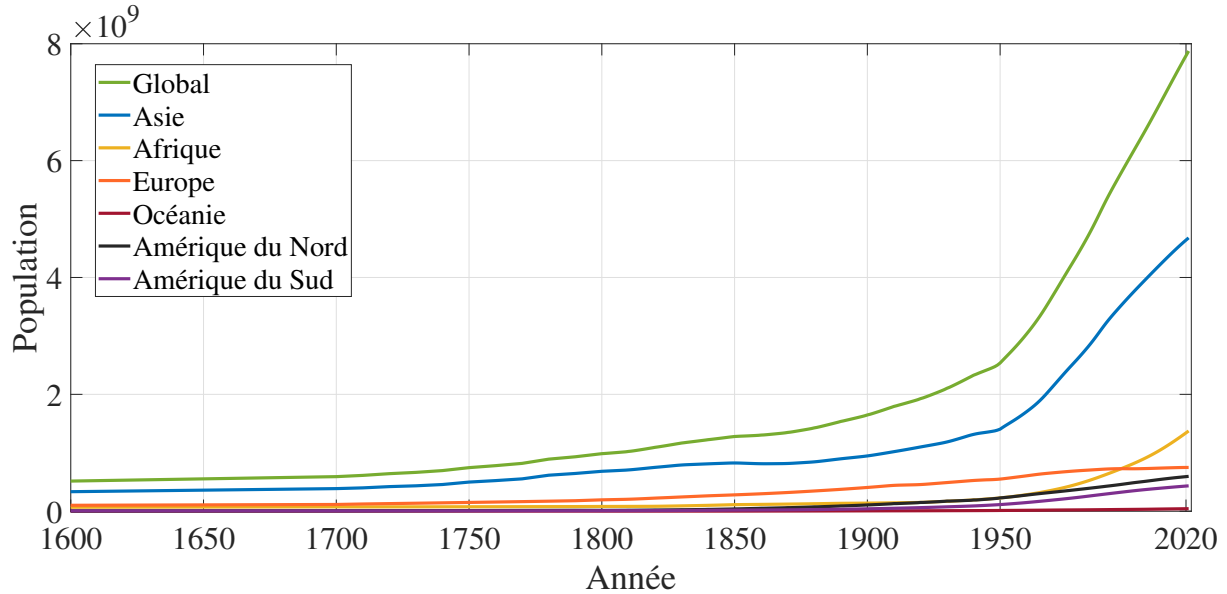


FIGURE 1.1 – Croissance de la population mondiale et par continent au cours des années [5]

1.2.2 Une demande énergétique en hausse

L'énergie joue un rôle essentiel dans la société moderne. L'énergie permet le fonctionnement des systèmes qui répondent aux besoins humains, tels que l'alimentation, le travail et le transport. La forte dépendance des nations à l'égard des combustibles fossiles, en particulier du pétrole, constitue une préoccupation majeure en matière de sécurité énergétique. L'énergie est vitale dans les économies industrialisées, mais tout aussi vitale pour générer des progrès économiques et sociaux dans les régions en développement. Les besoins énergétiques mondiaux continuent d'augmenter inexorablement, tout comme la dépendance croissante aux combustibles fossiles. Historiquement, l'incorporation de nouvelles énergies primaires n'a pas, en général, entraîné une diminution de la consommation des anciennes, bien que leurs pourcentages de consommation globale aient été réduits, mais pas leurs volumes absolus [8].

Lorsque vous pensez aux sources d'énergie, un mélange varié vous vient à l'esprit : charbon, pétrole, gaz, nucléaire, hydroélectricité, solaire, éolien et biocarburants. Mais un système énergétique diversifié est un phénomène très récent. En remontant quelques siècles en arrière, il apparaît que seules une ou deux sources d'énergie clés étaient utilisées. Le graphique de la Figure 1.2 montre la consommation mondiale d'énergie primaire depuis 1800 [9].

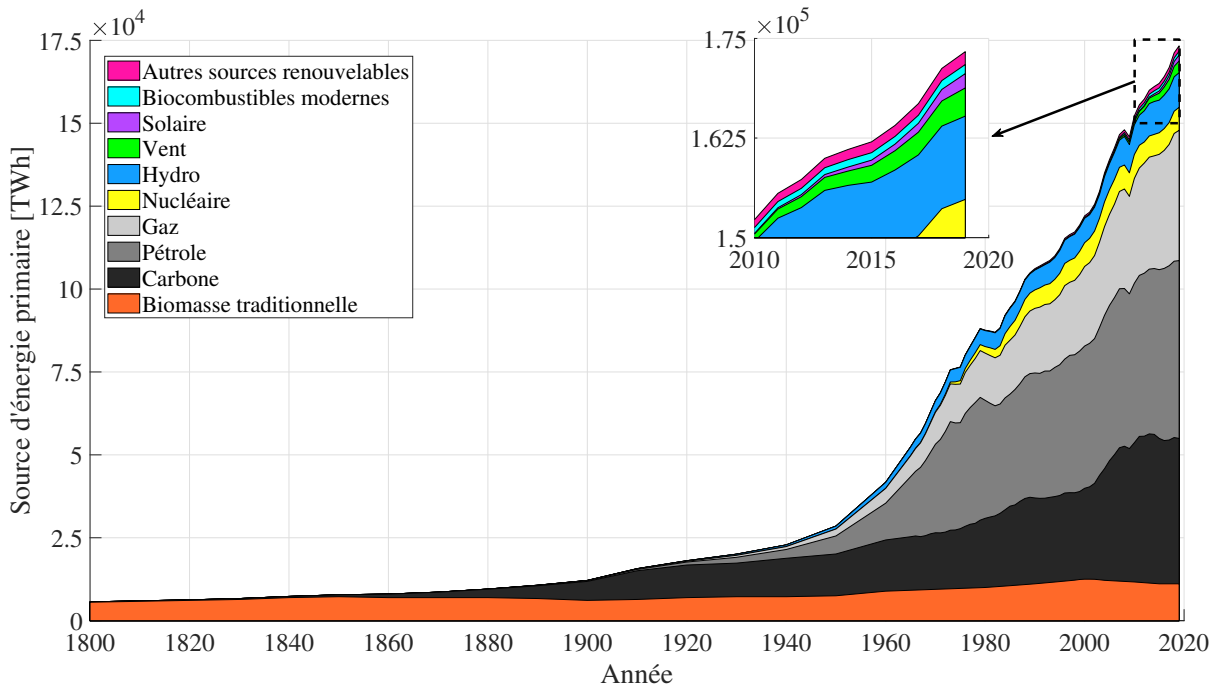


FIGURE 1.2 – Consommation mondiale d'énergie primaire par source [9]

Jusqu'au milieu du 19e siècle, la biomasse traditionnelle, c'est-à-dire la combustion de combustibles solides tels que le bois, les résidus de récolte ou le charbon de bois, était la source d'énergie dominante dans le monde. La révolution industrielle a entraîné l'essor du charbon. À la fin du 20e siècle, environ la moitié de l'énergie mondiale provenait du charbon et l'autre moitié de la biomasse. Tout au long du 20e siècle, le monde a adopté un éventail plus large de sources. D'abord le pétrole, puis le gaz, puis l'hydroélectricité. Ce n'est que dans les années 1960 que l'énergie nucléaire a été ajoutée au mélange. Les énergies renouvelables dites modernes (solaire et éolienne) ne sont apparues que beaucoup plus tard, dans les années 1980.

L'électricité est un secteur où plusieurs alternatives aux combustibles fossiles ont été développées. L'énergie nucléaire et les énergies renouvelables émettent beaucoup moins de carbone et sont beaucoup plus sûres que les combustibles fossiles. Pourtant, comme le montre la Figure 1.3, la part des combustibles fossiles dans la production mondiale d'électricité est passée de 36 à 35% au cours des trois dernières décennies [9]. Démontrant la forte dépendance du monde aux énergies fossiles.

Il est possible de faire mieux. Certains pays ont développé le nucléaire et les énergies renouvelables et obtiennent des résultats bien meilleurs que la moyenne mondiale, comme par exemple la France ou la Suède. Si les pays font mieux à ce niveau, ils devraient se rapprocher du monde de l'énergie durable de demain, mais pour ce qui est de l'approvisionnement énergétique mondial, notamment en dehors du secteur de l'électricité, le monde est encore loin de trouver une solution au problème énergétique mondial. Chaque pays est encore loin de fournir une énergie propre, sûre et abordable à grande échelle et, à moins

de progresser rapidement dans le développement de ces technologies, nous resterons prisonniers des deux alternatives non durables d'aujourd'hui : la pauvreté énergétique ou les émissions de gaz à effet de serre.

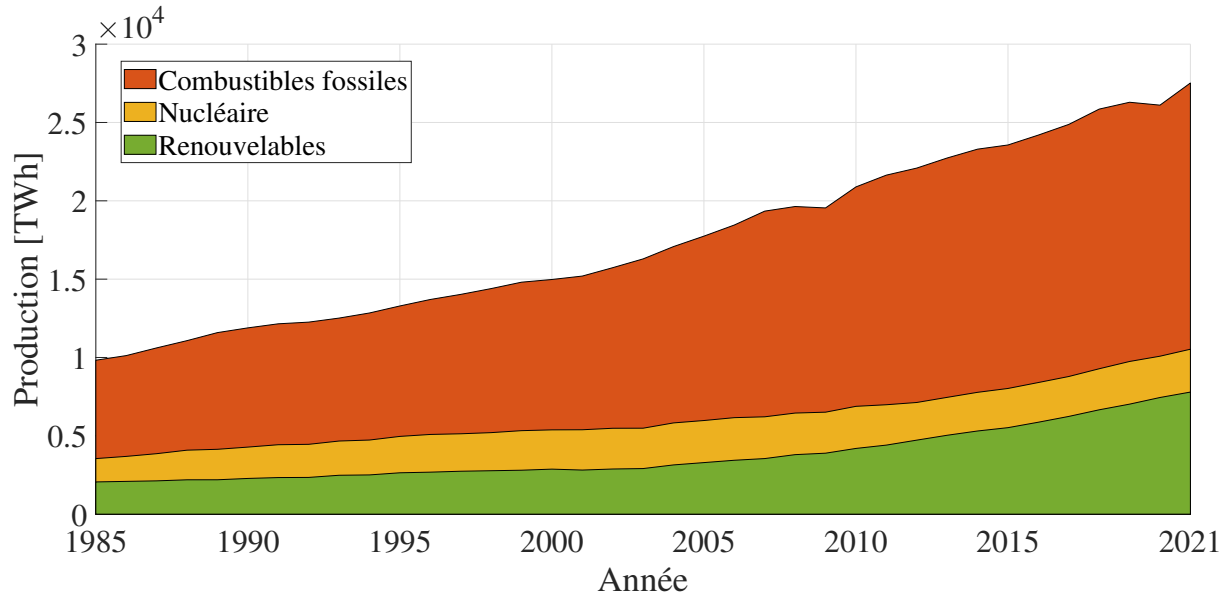


FIGURE 1.3 – Production d'électricité à partir de trois sources d'énergie [9]

1.2.3 Croissance des émissions de CO_2

Au cours du siècle dernier, la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre a augmenté, comme le montre la Figure 1.4 qui présente les émissions de CO_2 au niveau mondial et par continent [10]. Cela est dû en grande partie à l'utilisation de combustibles fossiles, mais aussi à d'autres facteurs liés à la croissance démographique et à la consommation. Environ 7,1 milliards de tonnes de carbone sont émises dans l'atmosphère chaque année, dont environ 5,5 milliards de tonnes proviennent de la combustion de combustibles fossiles [11]. La concentration atmosphérique de CO_2 est actuellement supérieure de 31% à ce qu'elle était en 1750. Environ trois quarts de cette augmentation sont dus à la combustion de combustibles fossiles, tandis que le quart restant est principalement dû à la déforestation. La concentration de méthane atmosphérique a augmenté encore plus, d'environ 151% depuis 1950. Les concentrations d'oxydes d'azote et de gaz à effet de serre synthétiques augmentent également [6].

Ceux-ci forment une couverture autour de la planète qui agit comme un filtre pour la lumière du soleil qui traverse l'atmosphère. La Terre absorbe une partie de la chaleur du soleil et rayonne le reste dans l'atmosphère. Ce rayonnement thermique provenant de la Terre, rencontrant la couche de gaz de l'atmosphère (vapeur d'eau, CO_2 , vapeur de méthane, oxydes d'azote et autres), ne peut pas passer, il rebondit donc sur eux, retourne vers la Terre et provoque une augmentation de la température [12]. La Terre est

habitable grâce à ce processus, sinon les oscillations de température entre le jour et la nuit seraient semblables à celles des planètes sans atmosphère. Cependant, un excès de ces gaz provoque l'accumulation d'une quantité croissante de chaleur sur la terre, ce qui entraîne une augmentation de la température moyenne [13].

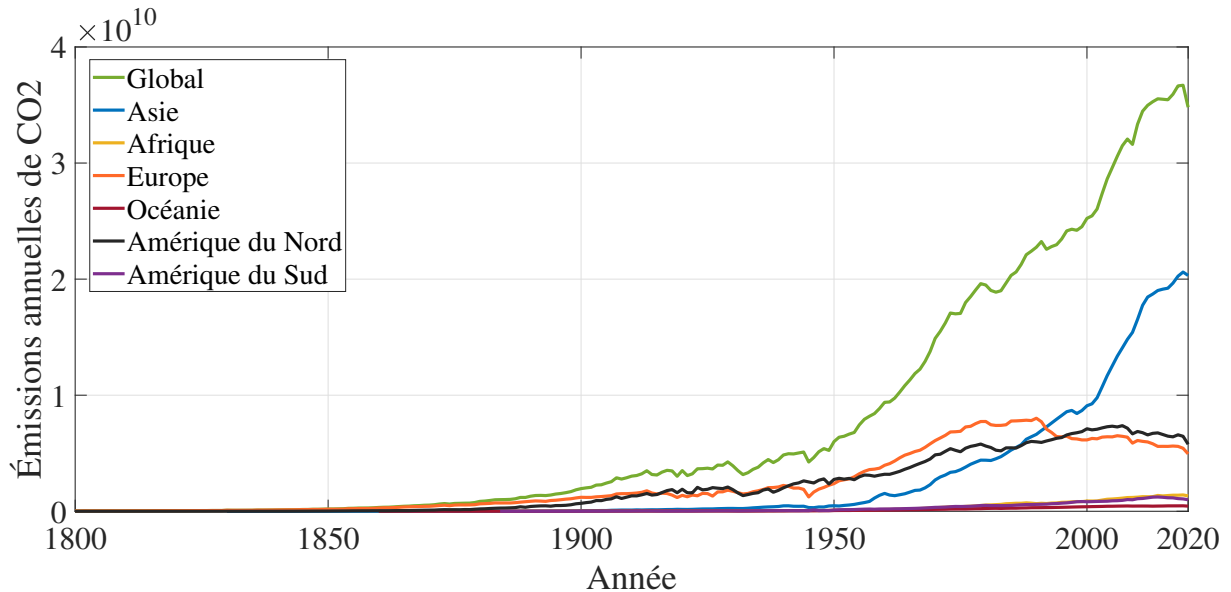


FIGURE 1.4 – Émissions annuelles de CO_2 au niveau mondial et par continent [10]

1.2.4 Élévation de la température moyenne

Comme il a été dit, la terre est habitable grâce à la couche d'ozone qui l'entoure. Cette couverture retient la chaleur du soleil et maintient la terre à une température optimale pour l'existence de la vie. Si ce manteau devient trop épais ou trop fin, la température de la Terre réagira avec des températures extrêmes pour la vie humaine. C'est ce qui se passe aujourd'hui, à cause des milliards de tonnes de gaz polluants que les activités humaines rejettent dans l'atmosphère, en particulier le dioxyde de carbone.

La coupe des arbres et la combustion de combustibles fossiles augmentent l'effet de serre, ce qui entraîne un réchauffement de la planète. Depuis la révolution industrielle, l'homme a émis quelque 300 milliards de tonnes de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Cette augmentation des gaz à effet de serre dépasse la capacité naturelle de la Terre à réguler la température, rendant la planète de plus en plus chaude. Le graphique de la Figure 1.5 montre le changement de la température moyenne mondiale par rapport à la température entre 1961 et 1990 [10]. La ligne rouge représente la tendance de la température moyenne annuelle dans le temps, avec les intervalles de confiance supérieur et inférieur indiqués en vert et bleu clair respectivement.

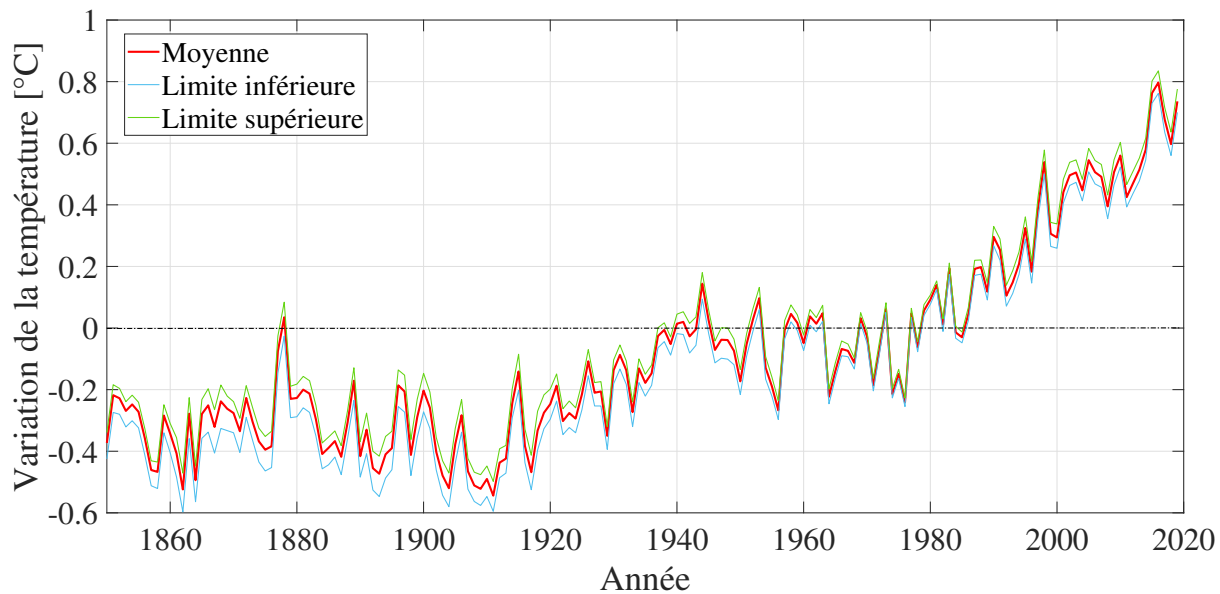


FIGURE 1.5 – Variation de la température moyenne mondiale par rapport à la température de référence 1961-1990 [10]

Il apparaît qu’au cours des dernières décennies, les températures mondiales ont augmenté considérablement, d’environ 0.7 [°C] par rapport à la référence 1961-1990. En remontant jusqu’en 1850, il est visible que les températures étaient alors 0.4 [°C] plus fraîches que dans la ligne de base. Globalement, cela équivaldrait à une augmentation de la température moyenne de 1.1 [°C]. Comme il y a de petites fluctuations de température d’une année à l’autre, l’augmentation spécifique de la température dépend de l’année considérée comme ”préindustrielle” et de l’année finale à partir de laquelle la mesure est effectuée. Mais en général, cette augmentation de température est de l’ordre de 1 à 1.2 [°C].

L’augmentation de la température moyenne mondiale n’est pas une prédiction du changement de température dans un endroit particulier. Il s’agit d’un indicateur de la gravité du changement climatique prévu. En fait, dans la plupart des régions du monde, la température augmentera bien plus que la moyenne. Avec la croissance de la population mondiale et l’augmentation des niveaux de développement et de consommation, la quantité de gaz produite continuera d’augmenter si aucune mesure n’est prise rapidement. De nombreux scientifiques nous ont prévenus que nous approchions d’un point de non-retour. Si les émissions de gaz à effet de serre ne sont pas réduites avant que la limite ne soit atteinte, il sera impossible d’éviter le changement climatique [14].

1.3 L’hydrogène comme vecteur d’énergie

En raison des facteurs présentés ci-dessus (croissance démographique, consommation de plus en plus importante de combustibles fossiles, augmentation des émissions de gaz à effet de serre et élévation des températures moyennes), la recherche de moyens alternatifs

de production d'énergie a conduit la communauté scientifique vers l'hydrogène. C'est l'un des éléments les plus courants dans la nature. Il est présent dans 75 % de la matière de l'univers et se trouve généralement sous forme de gaz. Il est propre, sans goût, incolore et inodore. Toutefois, l'hydrogène n'est pas une source d'énergie primaire, comme peut l'être le pétrole. Ce gaz doit être produit pour devenir un combustible. C'est pourquoi il est appelé "vecteur d'énergie". Ce terme désigne les éléments qui contiennent une certaine quantité d'énergie stockée, mais qui ne sont pas considérés comme des sources d'énergie car ils n'existent pas dans la nature et doivent donc être produits artificiellement. D'autres exemples de vecteurs énergétiques sont l'électricité, l'air comprimé ou la chaleur [15].

En 1671, Robert Boyle a nommé l'hydrogène encore inconnu "air inflammable" lorsqu'il l'a découvert au cours d'une série d'expériences. Enfin, en 1766, Henry Cavendish décrit pour la première fois l'hydrogène en tant qu'élément chimique et montre que l'hydrogène, combiné à l'oxygène, forme de l'eau. En 1783, Antoine Lavoisier lui donne le nom des mots grecs hydor (qui signifie "eau") et gennao ("engendreur"), c'est-à-dire "générateur d'eau". C'est le premier élément du tableau périodique. C'est l'élément le plus léger qui existe, avec un numéro atomique de un. Il est reconnu par le symbole H et se compose d'un proton et d'un électron, ce qui en fait l'élément le plus simple de l'univers. Il est stable dans sa molécule diatomique (H_2), hautement inflammable, incolore et inodore. Il se trouve à l'état gazeux dans des conditions normales de pression et de température.

L'hydrogène constitue 90% des atomes de l'univers. Il est présent dans l'eau (lorsqu'il est combiné à l'oxygène), qui couvre 70 % de la surface de la terre, et dans toutes les matières organiques (lorsqu'il est combiné au carbone). Il est le plus léger de tous les éléments, étant 14 fois plus léger que l'air. Il a une densité énergétique très élevée. Un kilo d'hydrogène est capable de libérer 33[kWh] d'énergie, soit plus qu'un kilo de n'importe quel autre carburant : il libère presque trois fois plus d'énergie que l'essence ou le gaz naturel. En plus de ses avantages, il n'émet pas de dioxyde de carbone, mais seulement de la vapeur d'eau, et n'a donc aucun impact sur l'environnement.

Il est obtenu à partir de nombreuses sources, mais 99% de la production est basée sur le traitement des combustibles fossiles. Par exemple, le reformage du méthane représente 62% de la production totale d'hydrogène. Comme alternative au reformage, puisque l'objectif principal est de réduire la dépendance aux combustibles fossiles, il existe le procédé d'électrolyse, par lequel on obtient de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux comme produits de l'eau en utilisant l'énergie électrique, ce qui a l'avantage de produire de l'hydrogène de haute pureté, bien qu'il soit énergétiquement coûteux. D'autre part, il s'agit d'une méthode appropriée pour utiliser le surplus de production d'électricité renouvelable [16].

1.4 Technologies de stockage d'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène est l'une des principales préoccupations lorsqu'on parle de l'économie de l'hydrogène. Les technologies de stockage de l'hydrogène doivent s'améliorer considérablement pour que l'établissement d'un système basé sur l'hydrogène soit possible [17]. En effet, à température ambiante et à la pression atmosphérique, 1 [kg] de H_2 a

un volume de 11 [m^3], ce qui donne une densité énergétique par unité de volume plutôt faible [18]. La stratégie de stockage de l'hydrogène consiste à augmenter sa densité, soit en appliquant un travail de compression au gaz, ce qui entraîne une augmentation de la pression, soit en abaissant la température en dessous de la température critique, soit en réduisant l'amplitude d'oscillation des atomes ou des molécules par l'interaction de l'hydrogène avec un autre matériau [19].

Une classification des dispositifs de stockage peut être faite en fonction de leur application, stationnaire ou non stationnaire. Le premier groupe se trouve aux points de production, aux points de distribution et aux points de consommation fixes. Le deuxième groupe serait le stockage pour la distribution et le stockage pour la consommation pendant le transport. Ce dernier point est le plus préoccupant, car le stockage du carburant à bord ne doit pas occuper un espace excessif ni représenter un pourcentage élevé du poids du véhicule [20]. En effet, l'un des principaux obstacles à l'application généralisée de la propulsion à l'hydrogène est le développement d'un système de stockage embarqué capable de fournir une quantité suffisante d'hydrogène à un volume, un poids, un coût et une sécurité acceptables [21]. La plupart des méthodes établies de stockage de l'hydrogène présentent des avantages et des inconvénients, mais aucune, à ce jour, n'est clairement supérieure aux autres. Le Tableau 1.1 présente chacune des technologies avec leurs caractéristiques techniques telles que la densité gravimétrique et volumétrique, la température et la pression de fonctionnement [16].

Méthode de stockage	Densité gravimétrique	Densité volumétrique	Température	Pression
	[%]	[kg/m ³]	[K]	[bar]
A haute pression	13	<40	293	700
Sous forme liquide	100	71	21	1
Adsorption	2	20	77	70
Hydrures métalliques élémentaires	7.6	<150	573	30
Hydrures intermétalliques	2	<150	298	20
Hydrures métalliques complexes	14-18	150	673	-
Hydrures chimiques	15.5	11.5	298	10

TABLE 1.1 – Méthodes de stockage de l'hydrogène

1.4.1 Stockage haute pression

Un système de stockage d'hydrogène gazeux comprimé comporte deux éléments principaux : les compartiments de stockage et les compresseurs nécessaires pour atteindre la pression de stockage. C'est une méthode largement utilisée en raison de sa simplicité et de sa maturité technologique. Les pressions sont de l'ordre de 200 à 700 [*bar*]. Dans ces conditions, il est nécessaire d'utiliser des appareils à pression spécialement construits. Le coût énergétique est de l'ordre de 15 – 20% de l'énergie stockée dans la cuve pour atteindre ces pressions. Le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé présente des

défis importants dans les domaines de la masse volumique relativement faible, du coût du système, de la résistance aux chocs et de l'emballage des véhicules. Pour une pression de 100 bars et à 20°C , la densité de l'hydrogène gazeux est d'environ $7.8[\text{kg}/\text{m}^3]$. La faible densité de l'hydrogène entraîne des volumes de stockage spécifiques importants et donc des coûts d'investissement élevés. Cependant, une pression de stockage plus faible exige un travail de compression moindre et donc des coûts d'exploitation plus bas [22]. Les premiers véhicules à pile à combustible disponibles dans le commerce ont utilisé une pression de stockage embarquée de $700[\text{bar}]$, mais les réservoirs capables de stocker de l'hydrogène à de telles pressions sont coûteux en raison de la nécessité d'utiliser des matériaux de conteneur avancés, par exemple de la fibre de carbone [23]. Par conséquent, ces réservoirs ne sont pas considérés comme viables pour les grandes applications stationnaires.

Actuellement, les réservoirs de stockage de gaz à haute pression sont constitués d'un revêtement intérieur en polymère, tel que le polyéthylène ou le nylon, recouvert d'une couche de renforcement continue en graphite et en fibres époxy. Il doit avoir une très grande résistance à la traction, une faible densité et ne pas réagir ou permettre à l'hydrogène de se diffuser en lui. Il s'agit d'une solution adaptée au transport de petites quantités d'hydrogène (quelques kilogrammes) à un coût volumétrique important [24].



(a)



(b)

FIGURE 1.6 – (a) Réservoir de stockage d'hydrogène à $200[\text{bar}]$. (b) Réservoir de stockage d'hydrogène à $350[\text{bar}]$

Le stockage stationnaire d'hydrogène comprimé peut être situé au-dessus ou au-dessous

du niveau du sol. Les cavernes de sel sont les plus appropriées en raison de leurs faibles coûts de construction, de leurs faibles taux de fuite, de leurs taux de retrait et d'injection rapides, de leurs besoins relativement faibles en gaz tampon et de leurs risques minimes de contamination par l'hydrogène [22]. Cependant, toutes les régions ne présentent pas les conditions géologiques appropriées pour le stockage dans des cavernes de sel, ou même des options de stockage souterrain moins privilégiées, telles que des champs de pétrole ou de gaz épuisés et des aquifères. Une option prometteuse est le stockage d'hydrogène à grande échelle dans les pipelines. Ils sont appliqués au stockage du gaz naturel depuis les années 1980, principalement pour gérer la demande de pointe des installations de stockage ayant un accès limité au réseau de gaz naturel. Cependant, les hydrogénoducs sont plus coûteux à construire que les gazoducs, principalement en raison du phénomène connu sous le nom de fragilisation de l'hydrogène qui affecte négativement les propriétés mécaniques des matériaux en acier au fil du temps, nécessitant des marges de sécurité plus importantes [25].

1.4.2 Stockage de l'hydrogène sous forme liquide

L'hydrogène liquide, ou hydrogène cryogénique ($23[K]$), est obtenu par liquéfaction. La liquéfaction est le processus qui consiste à transformer un gaz en liquide en modifiant ses conditions de pression et de température. Il utilise une combinaison de compresseurs, d'échangeurs de chaleur et de détendeurs pour obtenir le refroidissement nécessaire. Le processus de liquéfaction le plus simple est le cycle de Linde ou cycle d'expansion de Joule-Thomson. Le gaz est d'abord soumis à une compression isotherme, à température ambiante, puis à un refroidissement à pression constante dans un échangeur de chaleur, et enfin à une détente isentropique. Dans ce dernier processus, une partie du gaz est liquéfiée et le reste est remis en circulation à travers l'échangeur de chaleur et renvoyé au compresseur pour fermer le cycle [26].

La principale préoccupation en matière de stockage d'hydrogène liquide est de minimiser les pertes par évaporation instantanée de l'hydrogène. Si l'hydrogène est stocké sous forme de liquide cryogénique, il est stocké à son point d'ébullition et, par conséquent, tout transfert de chaleur vers le liquide implique une certaine évaporation de l'hydrogène. Les conteneurs cryogéniques sont conçus pour minimiser le transfert de chaleur par conduction, convection et rayonnement de la paroi extérieure du conteneur vers le liquide. Tous les récipients cryogéniques ont une double paroi et un vide entre eux, ce qui élimine pratiquement les transferts de chaleur par conduction et convection. Pour empêcher le transfert de chaleur par rayonnement, 30 à 100 couches réfléchissantes à faible émittance, généralement en plastique aluminisé, sont utilisées. Certains grands conteneurs ont également une paroi extérieure avec un espace rempli d'azote liquide. Cela réduit le transfert de chaleur en réduisant la différence de température [27].

La plupart des réservoirs d'hydrogène sont sphériques (Figure 1.7), car cette forme présente la plus petite surface de transfert de chaleur par unité de volume. À mesure que le diamètre du réservoir augmente, le volume augmente plus rapidement que la surface, de

sorte que les grands réservoirs ont proportionnellement moins de transfert de chaleur que les petits réservoirs, ce qui réduit l'évaporation instantanée. Les réservoirs cylindriques sont parfois utilisés parce qu'ils sont plus faciles et moins chers à construire que les réservoirs sphériques, et que le rapport de transfert volume-surface est à peu près le même. Les réservoirs de stockage d'hydrogène liquide au point d'utilisation ont généralement une capacité comprise entre 110 et 5300[kg], tandis que les usines de liquéfaction de l'hydrogène ont des réservoirs d'environ 115000[kg] d'hydrogène stocké [28].



FIGURE 1.7 – Modalités de stockage et de transport de l'hydrogène sous forme liquide

Même avec une bonne isolation, une partie de l'hydrogène s'évapore. Cet hydrogène peut être soit purgé, soit capturé et renvoyé dans le processus de liquéfaction. Cette deuxième option n'est possible que si l'hydrogène est stocké sur le même site que celui où il est liquéfié. En le capturant, il n'y a pas de grande perte car l'hydrogène gazeux est encore froid, il est plus facile à comprimer. Dans les applications de transport de longue durée, comme le transport maritime, l'évaporation instantanée est considérée comme un carburant de transport, de sorte que l'hydrogène qui s'évapore du liquide est capturé et alimente la chaudière du navire. S'il n'est pas possible de capturer l'hydrogène, il faut le purger. Le processus d'évacuation dans l'atmosphère présente peu de risques pour la sécurité, car il se diffuse rapidement dans l'air [29].

1.4.3 Stockage par physisorption (adsorption)

L'adsorption physique sur les solides est une technique de stockage de l'hydrogène qui présente des avantages, tels que l'utilisation de matériaux peu coûteux et de faibles pressions de fonctionnement. En raison de leur grande surface, de leur faible densité et de leur grand volume de pores, les nanostructures de carbone présentent un grand potentiel en tant que matériau de stockage [30]. L'hydrogène et le graphite interagissent très faiblement, puisque le stockage est temporaire. Cependant, les feuilles de carbone sont empilées de manière très serrée, ce qui empêche les molécules d'hydrogène de s'insérer entre les feuilles, diminuant ainsi la capacité d'absorption [31].

Les interactions de Van der Waals sont à l'origine de la physisorption des molécules de gaz à la surface d'un solide. La capacité de stockage de l'hydrogène dépend fortement d'un certain nombre de paramètres tels que les procédures de dépôt et de traitement, les différentes méthodes de chargement et de libération de l'hydrogène. Dans ce processus, une molécule de gaz interagit avec plusieurs atomes à la surface d'un solide. L'interaction est composée de deux termes : un terme attractif, qui diminue avec la distance entre la molécule, et un terme répulsif. Par conséquent, l'énergie potentielle de la molécule a un minimum à une distance d'environ un rayon moléculaire de l'adsorbat. En raison de la faible interaction, une physisorption significative n'est observée qu'à basse température ($< 273[K]$) [32].

Les matériaux présentant une grande surface spécifique, tels que le carbone activé ou nanostructuré et les nanotubes de carbone (CNT), sont des substrats possibles pour la physisorption. La quantité d'hydrogène adsorbée est proportionnelle à la surface de l'échantillon de carbone nanostructuré. La quantité d'hydrogène adsorbée à partir de la phase gazeuse à $77 [K]$ et à température ambiante présente une capacité d'adsorption maximale mesurée à partir du matériau nanostructuré d'environ 2% en masse [33].

Parmi les inconvénients, citons les faibles densités gravimétriques et volumétriques de l'hydrogène, qui, avec les basses températures requises pour un bon fonctionnement, constituent des inconvénients majeurs de cette technologie [34].

1.4.4 Stockage dans les hydrures

Les hydrures sont des matériaux qui permettent de stocker l'hydrogène par le moyen d'une liaison chimique. Leur application peut être très utile pour les systèmes de grande taille, tels que les navires, les camions ou les applications stationnaires, où le poids n'est pas un problème. Les hydrures sont souvent préférés au stockage par absorption car l'hydrogène chimisorbé a une énergie de liaison plus élevée que l'hydrogène physisorbé [35], [36]. Ils peuvent être divisés en différents sous-groupes, les hydrures métalliques élémentaires, intermétalliques, complexes et chimiques.

A- Hydrures métalliques élémentaires

La plupart des éléments métalliques peuvent former des composés binaires avec l'hydrogène, c'est-à-dire des hydrures élémentaires. Cependant, la plupart d'entre eux ne conviennent pas au stockage de l'hydrogène pour des raisons thermodynamiques, de capacité de stockage de l'hydrogène ou les deux [36]. Les hydrures métalliques élémentaires considérés comme les plus prometteurs pour le stockage de l'hydrogène à grande échelle sont l'hydrure de magnésium (MgH_2) et l'hydrure d'aluminium (AlH_3) [37].

L'hydrure de magnésium (MgH_2) est un matériau de stockage de l'hydrogène intéressant, car il possède une capacité théorique élevée de stockage de l'hydrogène (7,6%) et est disponible à faible coût [38]. Malheureusement, la liaison entre le magnésium et l'hydrogène est forte (avec une enthalpie de 75 kJ/mol) et, de plus, la cinétique des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation est lente, principalement en raison de la lenteur de la dissociation de l'hydrogène moléculaire à la surface du magnésium et de la lenteur de la diffusion de l'hydrogène à travers la phase hydrure. En raison de ces contraintes thermodynamiques et cinétiques, des températures supérieures à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ doivent être appliquées pour déshydrogéner le MgH_2 pur à une vitesse raisonnable [39].

L'hydrure d'aluminium (AlH_3) a des propriétés de stockage de l'hydrogène très différentes de celles du MgH_2 . Sa liaison est relativement faible (enthalpie de $[7 \text{ kJ/mol}]$) et la libération des 10,1% d'hydrogène théorique se fait rapidement, même à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, cette réaction est pratiquement irréversible, l'hydrure d'aluminium ne peut pas être formé par la réaction directe de l'aluminium métallique et de l'hydrogène gazeux. Par conséquent, la clé de l'application de l'hydrure d'aluminium comme matériau de stockage de l'hydrogène est d'identifier une voie raisonnable pour le régénérer à partir de l'aluminium [40].

B- Hydrures intermétalliques

Les hydrures métalliques élémentaires sont peu nombreux à présenter des propriétés adaptées au stockage de l'hydrogène. L'idée derrière l'utilisation des hydrures intermétalliques est qu'un alliage $A_mB_nH_x$ constitué de l'élément A , qui est fortement lié à l'hydrogène, et de l'élément B , qui est faiblement lié à l'hydrogène, aura des propriétés de stockage de l'hydrogène intermédiaires à celles des éléments qui le composent [35]. Comme le choix des éléments A et B et leur proportion dans l'alliage (m , n) peuvent varier, de nombreux hydrures intermétalliques différents sont possibles. En pratique, des variantes d'un nombre relativement limité de structures d'hydrure métallique intermétallique sont utilisées dans les applications de stockage de l'hydrogène, à savoir les structures cristallines AB_5 , AB_2 et AB [41]. Il convient également de noter que, bien que leurs densités gravimétriques de stockage de l'hydrogène soient faibles, les capacités de stockage volumétrique des hydrures intermétalliques sont intéressantes lorsque des facteurs tels que la porosité et la densité de tassement sont pris en compte [42].

Un problème fréquemment mentionné concernant les hydrures intermétalliques est leur coût. Malgré leur coût élevé, les hydrures intermétalliques ont été utilisés avec succès

pour le stockage de l'hydrogène dans un certain nombre d'applications depuis les années 1970 [43]. Les applications les plus réussies, comme les chariots élévateurs à fourche et les véhicules miniers, ont essentiellement deux éléments en commun. L'hydrogène stocké est utilisé pour alimenter une sorte de pile à combustible à température relativement basse, et la légèreté du système de stockage de l'hydrogène n'est pas d'une extrême importance ; il peut même être avantageux d'en augmenter le poids lorsqu'il est utilisé comme contrepoids dans des chariots élévateurs à fourche. En fait, il semble y avoir peu d'obstacles techniques insurmontables à la mise en œuvre des hydrures intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène à grande échelle [44].

C- Hydrures métalliques complexes

Dans les hydrures métalliques complexes, l'hydrogène est présent en tant que partie d'un anion complexe, qui est à son tour lié à un cation métallique. Les principaux groupes d'hydrures complexes pour le stockage de l'hydrogène sont les alanates (basés sur l'anion AlH_4), les borohydrures (basés sur l'anion BH_4) et les amides (basés sur l'anion NH_2) [45]. Contrairement aux hydrures intermétalliques, les hydrures métalliques complexes sont principalement composés d'éléments assez légers. Cela permet aux hydrures métalliques complexes d'avoir des capacités de stockage d'hydrogène gravimétriques assez élevées, un fait qui a suscité un grand intérêt pour l'utilisation de ces matériaux dans les applications automobiles [46]. Malheureusement, la déshydrogénation de la plupart des hydrures complexes nécessite des températures assez élevées, et seuls quelques-uns peuvent être déshydrogénés de manière réversible, généralement en présence de catalyseurs ou d'additifs appropriés [47].

D- Hydrures chimiques

Ils créent une liaison chimique avec l'hydrogène. Ils sont constitués d'éléments plus légers, de sorte que leurs propriétés sont radicalement différentes de celles des hydrures métalliques. La différence la plus importante est que les hydrures chimiques sont généralement liquides dans des conditions normales, ce qui simplifie leur transport et leur stockage, ainsi que le transfert de chaleur et de masse pendant les processus de déshydrogénation et d'hydrogénation [48].

Plusieurs des hydrures proposés pour le stockage de l'hydrogène, tels que le méthanol, l'ammoniac et l'acide formique, sont actuellement des produits chimiques couramment synthétisés à partir du gaz naturel. En d'autres termes, l'utilité de ces produits chimiques va au-delà du stockage de l'hydrogène. Le fait que ces produits chimiques soient déjà largement produits est avantageux dans le sens où une grande partie de l'infrastructure nécessaire à leur production, leur manipulation et leur transport est déjà en place. En outre, la production de ces produits à l'aide d'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau, au lieu du reformage du gaz naturel, est non seulement utile pour le stockage de l'hydrogène, mais constitue également un moyen de réduire l'utilisation de combustibles fossiles dans la

production de produits chimiques. Il convient également de noter que certains des hydrures ont également été proposés comme solutions de recharge à l'hydrogène, plutôt que comme matériaux de stockage de l'hydrogène [49].

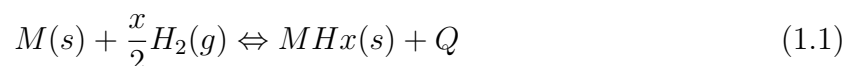
1.5 Les hydrures métalliques comme moyen de stockage de l'hydrogène

Sur la base des différentes techniques évoquées précédemment, le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques sera abordé plus en détail. Plusieurs métaux et alliages sont capables d'une sorption réversible. La découverte de la sorption d'hydrogène par les composés intermétalliques a suscité de grands espoirs et stimulé les efforts de R&D dans le monde entier. La technologie des hydrures métalliques est aussi utilisée dans d'autres domaines d'application : séparation et purification des gaz, détection de la température, compression thermique et réfrigération [50].

La gamme de pression et de température intéressante pour le stockage mobile est (1-10 [bar], 0-100 [°C]), correspondant à un changement d'enthalpie entre 15 et 24 [kJ/molH]. Les alliages dérivés de $LaNi_5$ présentent des propriétés très prometteuses, notamment une sorption rapide et réversible avec une faible hystérésis, une pression de plateau de quelques bars à température ambiante et une bonne durée de vie en cycle. La densité apparente de l'hydrogène $LaNi_5H_6$ à 2 [bar] est égale à celle de l'hydrogène moléculaire gazeux à 1800 [bar] ; mais, avantageusement, tout l'hydrogène se désorbe à une pression de 2 [bar]. Le stockage dans ces intermétalliques permet une manipulation très sûre de l'hydrogène. Mais comme le lanthane et le nickel sont des éléments de grande taille, la proportion d'hydrogène dans $LaNi_5H_6$ est maintenue en dessous de 2% en masse. Ceci est intéressant pour le stockage électrochimique de l'hydrogène dans des électrodes d'hydrure métallique rechargeables. Toutefois, pour les réservoirs d'hydrogène gazeux destinés à être utilisés dans les véhicules, cela n'est pas suffisant. Nous avons besoin de 4 à 5% en masse (en fait, 6,5% en masse et 62 [kgH₂m⁻³] sont les objectifs du ministère américain de l'énergie). Cette faible densité de masse est la faiblesse générale de tous les hydrures métalliques connus fonctionnant à proximité de la température ambiante. Bien sûr, de nombreux composés intermétalliques et alliages sont connus pour former des hydrures contenant jusqu'à 9% en masse d'hydrogène, mais ils ne sont pas réversibles dans la plage de température et de pression requise [51].

1.5.1 Potentiel de Lennard-Jones

Afin de comprendre le processus de formation d'un hydrure métallique, il faut d'abord examiner l'expression qui décrit la réaction [52] :



où M représente le métal ou l'alliage ; MHx est l'hydrure métallique et Q est la chaleur libérée pendant la réaction. Lorsque l'hydrogène est stocké, le processus est exothermique ($Q > 0$) et quand l'hydrogène est libéré, il est endothermique ($Q < 0$). La réaction entre l'hydrogène moléculaire (H_2) en phase gazeuse et la surface du métal est illustrée schématiquement à la Figure 1.8, où le potentiel de Lennard-Jones unidimensionnel de H atomique et de H_2 moléculaire est représenté.

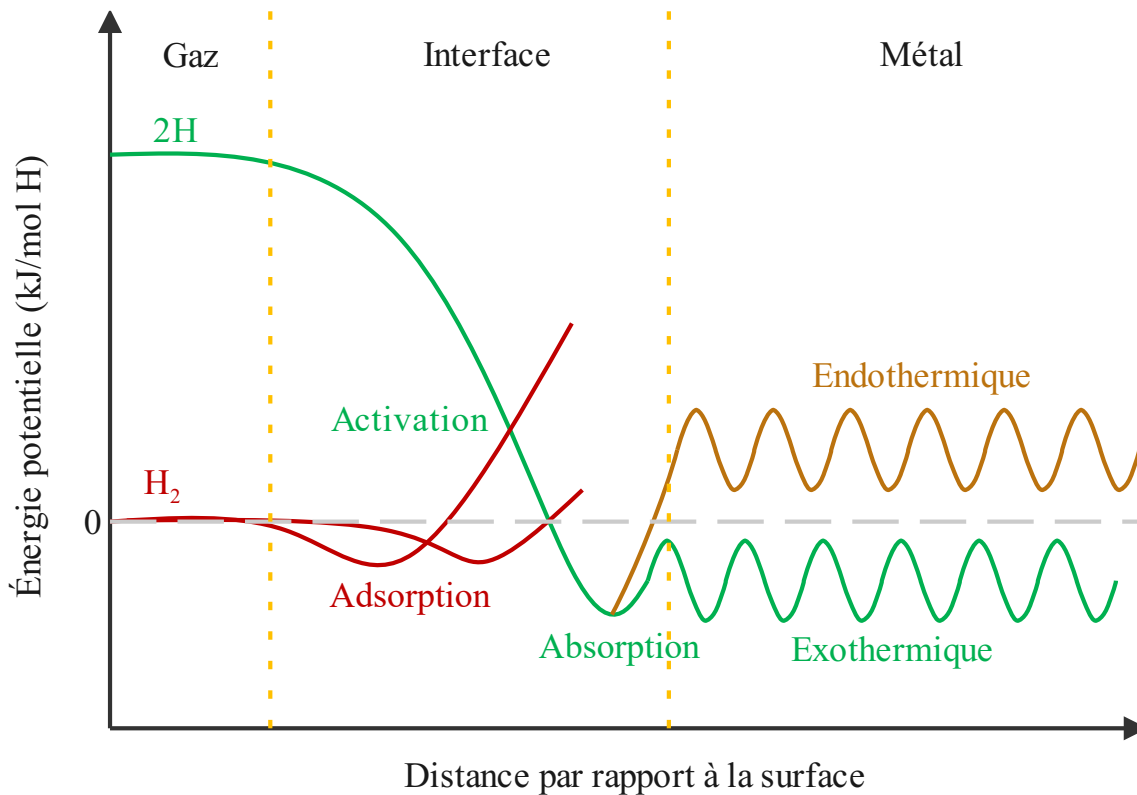


FIGURE 1.8 – Le potentiel de Lennard-Jones de l'hydrogène atomique et moléculaire [53]

Loin de la surface, le potentiel de la molécule d'hydrogène par rapport au métal est nul, ce qui représente également l'énergie de dissociation de l'hydrogène qui est de $218 [kJ/molH]$, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour avoir deux atomes d'hydrogène au lieu d'une molécule d'hydrogène. Le H_2 s'approchant de la surface du métal ressentira une faible force d'attraction de l'ordre de $0 - 20 [kJ/molH]$ (forces de van der Waals) correspondant à une physisorption moléculaire. Si la molécule s'approche de la surface, l'énergie potentielle augmente en raison de la répulsion. L'énergie potentielle de la molécule de H_2 va croiser l'énergie potentielle de l'atome de H . À partir de ce moment, il est énergétiquement plus favorable pour les deux atomes de H de se séparer et de se lier à la surface du métal plutôt que l'un à l'autre [54] ; ainsi, la dissociation va se produire [53]. Si l'intersection se

produit à une énergie potentielle supérieure à zéro par rapport à H_2 en phase gazeuse, on dit que la dissociation est activée, et la hauteur de l'intersection détermine la barrière d'activation. Si l'intersection est approximativement nulle, on dit que la dissociation avec énergie potentielle n'est pas activée. Dans le premier cas, seule la fraction des molécules de H_2 ayant une énergie supérieure à la barrière d'activation peut se dissocier. Après dissociation, les atomes de H forment des liaisons avec le métal et un minimum d'énergie potentielle (chimisorption) apparaît, qui correspond à la liaison des atomes de H à la surface du métal. Dans l'étape suivante, l'atome d'hydrogène chimisorbé peut passer dans la couche de subsurface et enfin diffuser dans les sites interstitiels à travers le réseau du métal récepteur [55].

Afin de mieux comprendre le phénomène, la Figure 1.9 montre une représentation schématique des différents phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à partir de l'hydrogène gazeux et du métal jusqu'à la formation de l'hydruire métallique.

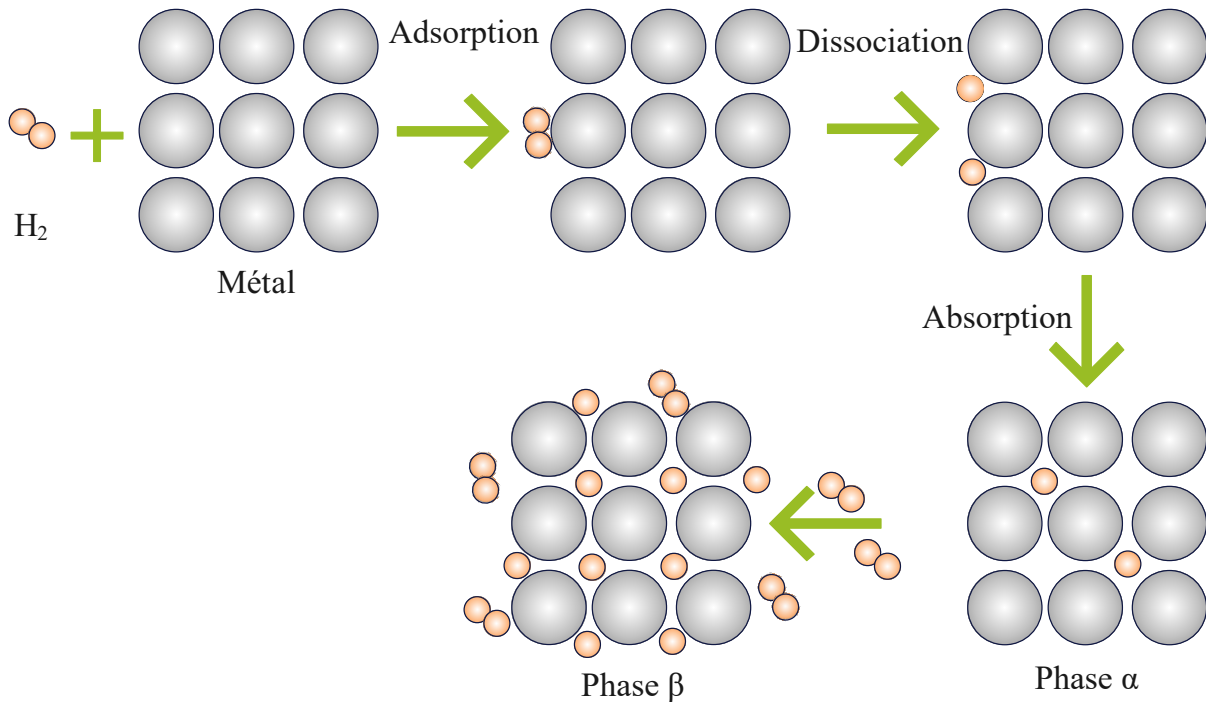


FIGURE 1.9 – Processus de formation des hydrures

1.5.2 Pression-composition-température (PCT)

La thermodynamique de la formation des hydrures et sa relation avec les propriétés thermodynamiques des hydrures solides peuvent être décrites et extraites en utilisant la courbe pression-concentration-température (PCT). La Figure 1.10(gauche) montre une courbe isotherme typique d'un hydrure réversible. En mesurant les changements de la pression d'hydrogène et de la concentration d'hydrogène dans le métal à une température

prédéfinie, une courbe PCT est construite. En principe, les courbes de PCT devraient avoir un plateau plat [56]. Cela résulte de la coexistence d'une solution solide (phase α) et de la phase hydrure (phase β). L'effet de la température sur le comportement des courbes isothermes est également reflété dans l'image. Lorsque la température augmente, la pression de plateau augmente également à des niveaux plus élevés jusqu'à une température critique T_c . À des températures supérieures à T_c , la région du plateau disparaît, et la phase α devient la phase β en continu [57].

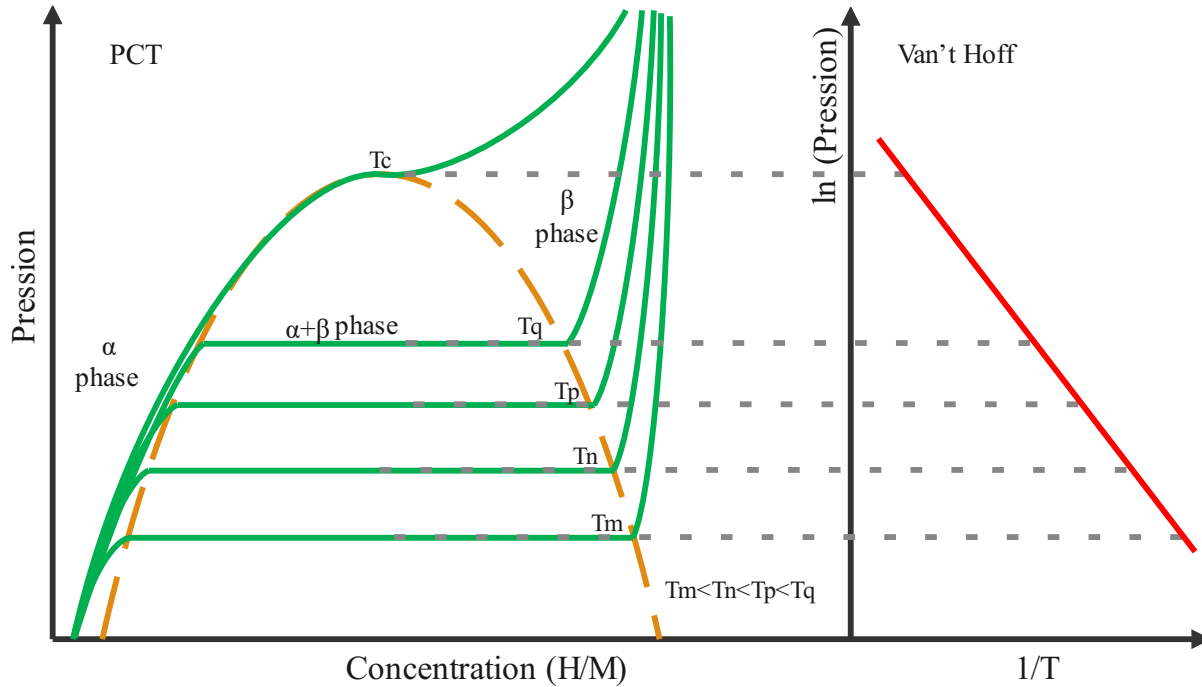


FIGURE 1.10 – A gauche, les courbes PCT à différentes températures et à droite le graphe de van't Hoff

Initialement, le métal récepteur ne dissout qu'une petite partie de l'hydrogène sous la forme d'une solution solide appelée phase α (Edwards et al., 2008) [réf]. Lorsque la pression d'hydrogène et la concentration de H dans le métal augmentent, les interactions entre les atomes d'hydrogène deviennent localement importantes, et on observe la nucléation et la croissance de la phase hydrure ($\alpha + \beta$) [58]. Lorsque les deux phases coexistent, les isothermes montrent un plateau plat, dont la longueur détermine la quantité d' H_2 qui peut être stockée de manière réversible avec de petites variations de pression. Le plateau et la pression d'équilibre dépendent fortement de la température et sont liés aux variations d'enthalpie et d'entropie ΔH et ΔS , respectivement. Finalement, lorsque le matériau ne peut plus accueillir d'atomes d'hydrogène, il entre dans la phase β , où la pression d' H_2 augmente fortement avec la concentration.

La pression d'équilibre, définie comme la pression moyenne du plateau P_{eq} , est liée aux variations d'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) de la formation / décomposition

des hydrures en fonction de la température, selon l'équation suivante en fonction de la température selon l'équation de Van't Hoff :

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.2)$$

où P_{eq} est la pression, R est la constante universelle des gaz et T est la température. La valeur enthalpique est un indice de la stabilité de l'hydrure métallique. La valeur absolue plus élevée de l'enthalpie montre un haut degré de stabilité de l'hydrure, une faible pression de dissociation et la nécessité d'une décomposition à assez haute température pour la libération d'hydrogène. En traçant le diagramme de van't Hoff $\ln(P_{eq})$ en fonction de $1/T$ (Figure 1.10- droite), il est possible de calculer l'enthalpie à partir de la pente ($\Delta H/R$) et l'entropie à partir de l'intersection de l'axe des ordonnées. Le terme d'entropie correspond principalement à la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique pendant la sorption.

1.5.3 Hystérésis et pente

L'hystérésis est un phénomène dans lequel le plateau du processus d'absorption est à une pression plus élevée que le plateau du processus de désorption, cette différence est connue sous le nom d'hystérésis, comme le montre la Figure 1.11. Une hystérésis aussi faible que possible est souhaitée pour deux raisons. Pour simplifier son utilisation à une seule température de fonctionnement du stockage, sinon il doit passer de l'absorption à la désorption pour atteindre la pression de fonctionnement requise. D'autre part, l'hystérésis reflète l'irréversibilité et la perte d'énergie, et par conséquent l'inefficacité cyclique [59]. Quantitativement, il peut être déterminé par l'expression ci-dessous :

$$Hys = \ln \left(\frac{P_{abs}}{P_{des}} \right) \quad (1.3)$$

où P_{abs} et P_{des} sont les pressions moyennes du plateau pour le processus d'absorption et de désorption, respectivement.

Une autre caractéristique importante d'une courbe PCT expérimentale est la pente du plateau, qui est représentée par la relation suivante :

$$Pente = \frac{d(\ln P_{eq})}{d(H/M)} \quad (1.4)$$

La présence de la pente du plateau est associée à des inhomogénéités dans la composition du matériau. La pente du plateau dérive des fluctuations de la composition dues à la

présence d'impuretés ou aux fluctuations de la stœchiométrie. De plus, la pente du plateau pourrait être le résultat de différentes expansions et relaxations de la matrice métallique.

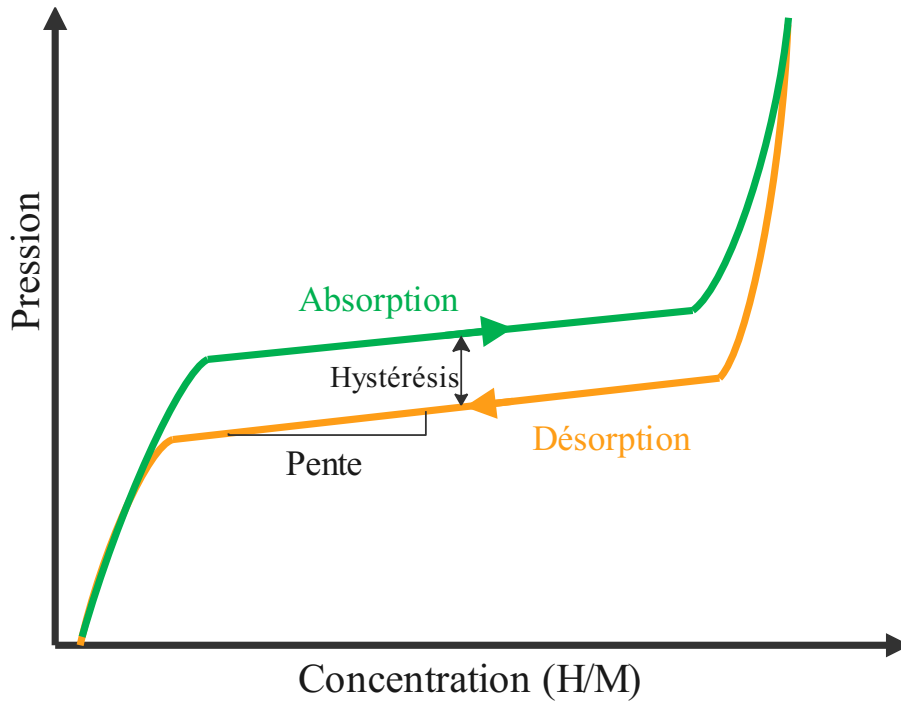


FIGURE 1.11 – Hystérésis entre le processus d'absorption et le processus de désorption ; indiquant la pente de la région du plateau.

1.5.4 Stabilité des hydrures métalliques

La stabilité est la capacité du matériau à conserver ses paramètres thermodynamiques, ses pressions d'équilibre et sa capacité de stockage réversible au cours de cycles d'absorption/désorption répétés. Les facteurs qui peuvent affecter la stabilité et conduire à la dégradation d'un hydrure métallique au cours d'un cycle prolongé peuvent varier selon les matériaux. En général, il existe deux mécanismes de dégradation des hydrures métalliques : intrinsèque et extrinsèque. Le mécanisme intrinsèque fait référence à la disproportion, à la décomposition en matériaux plus stables, etc. D'autre part, le mécanisme extrinsèque est lié aux impuretés présentes dans la phase gazeuse H_2 , notamment l'empoisonnement de la surface et la corrosion [60]. La température à laquelle le cyclage a lieu est un paramètre crucial, car elle affecte la mobilité des atomes ; des températures élevées peuvent accélérer la perte de stabilité. La perte de stabilité, ou dégradation de la performance, non seulement diminue la capacité de stockage réversible, mais modifie également la pression d'équilibre, augmente la pente du plateau et réduit l'hystérésis entre l'absorption et la désorption.

1.6 Piles à combustible

L'hydrogène est utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles. Au sein de l'industrie, les plus grands consommateurs d'hydrogène sont les entreprises qui synthétisent l'ammoniac (40,3%), suivies par les raffineries de pétrole (37,3%) et les usines de production de méthanol (10,0%). Le reste est réparti entre les industries pharmaceutique, alimentaire, électronique, etc. Cependant, ces dernières années, le fait que l'hydrogène pourrait être le vecteur énergétique de l'avenir est devenu encore plus important. Il sert de combustible pour les moteurs à combustion interne alternatifs, les turbines à gaz et les piles à combustible. Les deux premiers s'appliqueraient principalement aux secteurs du transport et de l'industrie, tandis que les piles à combustible sont applicables à la fois au secteur du transport et au secteur résidentiel [61].

Le principe des piles à combustible est connu depuis le milieu du 19e siècle. C'est Sir William Robert Grove qui, en 1839, a effectué des tests démontrant la possibilité de générer du courant électrique au départ d'une réaction électrochimique entre l'hydrogène et l'oxygène. En réunissant une série de cellules électrochimiques, chacune constituée d'une électrode à hydrogène et d'une électrode à oxygène séparées par un électrolyte. Il a observé que la réaction de l'hydrogène à l'électrode négative combinée à la réaction de l'oxygène à l'électrode positive générerait une différence de potentiel entre les électrodes de la cellule et donc un courant électrique. Il ne fonctionne pas en brûlant un combustible et est non polluant. Les seules émissions qu'il produit sont de l'eau pure et de la chaleur. Il ne comporte aucune pièce mobile, ce qui le rend très silencieux et en fait une source très fiable d'électricité, de chaleur et d'eau. Ils atteignent des valeurs d'efficacité plus élevées que l'utilisation du même combustible dans un processus de combustion pour la production d'électricité, encore plus si l'on a recours à la cogénération, une option très intéressante à presque toutes les échelles [62].

1.6.1 Fonctionnement

La réaction électrochimique convertit directement l'énergie disponible dans le combustible en électricité et en chaleur. Il est constitué de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte en sandwich. L'une des façons de classer une pile à combustible est en fonction de son électrolyte. Contrairement à une pile électrique ou à une batterie, une pile à combustible ne s'épuise pas et n'a pas besoin d'être rechargée ; elle fonctionne tant que le combustible et l'oxydant lui sont fournis de l'extérieur. Le combustible oxydé à l'anode libère des électrons qui circulent dans le circuit externe jusqu'à la cathode. Le circuit est complété par le flux d'ions dans l'électrolyte, qui sépare également les deux flux gazeux, le combustible et l'oxydant. La chaleur générée peut être utilisée directement comme sous-produit dans le processeur de combustible ou pour produire plus d'électricité de manière résiduelle [63].

Chaque cellule produit environ 0.7 V, de sorte que plusieurs cellules doivent être appliquées et connectées en série ou en parallèle pour fournir la tension et la puissance sou-

haitées, c'est pourquoi elles sont également appelées piles à combustible. Les électrodes utilisées et les conditions de fonctionnement des cellules détermineront l'électrolyte à utiliser. Évidemment, la surface des électrodes et l'espacement entre elles seront des facteurs déterminants pour la tension de la cellule et l'énergie produite. La structure intime des électrodes, l'électrolyte, les dimensions géométriques, les conditions thermodynamiques de fonctionnement et les caractéristiques des réactifs vont influencer le processus [64].

Un système de production basé sur une pile à combustible se compose généralement d'un processeur de combustible pour fournir l'hydrogène nécessaire comme combustible principal. Ce processeur serait inutile dans le cas des piles à hydrogène ou à méthanol direct. Vient ensuite la section de production d'électricité, composée des piles à combustible et des dispositifs d'alimentation, de recirculation, d'extraction de la chaleur, d'extraction du courant électrique et des produits de réaction. Finalement, un système de conditionnement électrique est nécessaire pour convertir le courant continu produit en courant alternatif requis pour la connexion au réseau.

Parmi les différentes caractéristiques générales des piles à combustible, il est possible de citer les suivantes : Sa modularité, les modules peuvent être construits aussi petits que nécessaire, de sorte que le système complet peut être monté en assemblant ces unités. Absence de bruit, grâce à l'absence de composants dynamiques à l'intérieur. Le seul bruit produit sera celui des composants auxiliaires, ce qui permet de les utiliser dans les bâtiments et les zones d'habitation. La possibilité de former des systèmes hybrides se combine facilement avec d'autres équipements de production d'énergie tels que les turbines à gaz et à vapeur, dans le cas des batteries à haute température, et avec les moteurs à combustion interne et les batteries dans le cas des batteries à basse température [65].

1.6.2 Types de piles à combustible

Le développement des piles à combustible (PàC) a conduit à la création de différents types de piles à combustible, qui offrent des conditions de fonctionnement différentes. Ils sont principalement classés en fonction du type d'électrolyte utilisé. Cette classification détermine le type de réactions électrochimiques qui ont lieu dans la pile, le type de catalyseurs requis, la plage de température dans laquelle la pile fonctionne, le combustible nécessaire et d'autres facteurs. Ces caractéristiques, à leur tour, influent sur les applications pour lesquelles ces cellules sont les mieux adaptées. Il existe plusieurs types de piles à combustible actuellement en cours de développement, chacune ayant ses propres avantages, limites et applications potentielles. Une brève description des différents types de piles à combustible en fonction de leur électrolyte est présentée ci-dessous.

A- Piles à combustible alcalines (AFC)

Ils sont les premiers à avoir été utilisés dans le programme spatial des États-Unis pour produire de l'énergie électrique et de l'eau à bord des vaisseaux spatiaux. Le matériau électrolyte utilisé est une solution d'hydroxyde de potassium dans l'eau et ils peuvent utiliser une variété de métaux non précieux comme catalyseurs à l'anode et à la cathode. Les cellules AFC haute température peuvent fonctionner à des températures comprises entre 100 et 250 °C. Des conceptions plus récentes de ces piles ont permis d'atteindre des températures plus basses, entre 23 et 70 °C environ. Ils ont un rendement élevé en raison de la vitesse à laquelle les réactions s'y produisent [66]. Ils sont également très efficaces, atteignant un rendement de 60% dans les applications spatiales. Leur principal inconvénient est leur sensibilité à la contamination par le dioxyde de carbone. En fait, même une petite quantité de CO_2 dans l'air peut affecter les performances de la pile à combustible, d'où la nécessité de purifier à la fois l'hydrogène et l'oxygène utilisés [67]. Ce processus de purification augmente le coût de la batterie et, en outre, leur durée de vie est moindre en raison de leur sensibilité à la contamination par le dioxyde de carbone [68].

B- Piles à combustible à acide phosphorique (PAFC)

L'acide phosphorique liquide est utilisé en tant qu'électrolyte et des électrodes en carbone poreux contenant un catalyseur en platine. L'acide phosphorique a une faible pression de vapeur à la température de fonctionnement de 190 °C. Cette pile est constituée d'un assemblage d'électrodes de carbone poreux, dopées au platine comme catalyseur avec des couches d'électrolyte intercalées et une plaque de graphite bipolaire reliant la cathode à l'anode de la batterie adjacente [69]. Ce type de PàC est généralement utilisé pour la production d'énergie stationnaire, mais il a également été utilisé dans des véhicules lourds tels que les autobus urbains. Leur efficacité est de 85% lorsqu'elles sont utilisées comme générateurs d'énergie électrique et thermique, mais elle est moindre lorsqu'elles ne produisent que de l'énergie électrique (entre 37% et 42%). Leur principal inconvénient est qu'elles produisent moins d'énergie que les autres batteries pour le même poids et le même volume, elles sont donc moins efficaces que les autres piles. à poids et volume égaux, ils sont donc généralement plus grands, lourds et plus coûteux [70].

C- Piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Les piles à combustible à carbonate fondu peuvent supporter des températures de fonctionnement élevées (entre 600 et 650 °C), car elles utilisent un électrolyte composé d'un mélange de sels de carbonate fondu dispersés dans une matrice céramique poreuse et chimiquement inerte en oxyde de lithium-aluminium. C'est pourquoi des métaux non nobles

peuvent être utilisés en tant que catalyseurs dans l'anode et la cathode, ce qui réduit les coûts d'installation et de maintenance [71]. Elles sont plus efficaces et moins coûteuses que les batteries à l'acide phosphorique. Ils peuvent avoir un rendement d'environ 60%. Quand la chaleur dégagée est captée et valorisée, le rendement énergétique global peut atteindre 85% [72]. Ils ne sont pas sujets à la contamination par le monoxyde de carbone ou le dioxyde de carbone, ce qui permet d'utiliser les gaz issus du charbon comme combustible. Bien qu'elles soient plus résistantes aux impuretés que les autres types de cellules, de nouveaux moyens de rendre la cellule MCFC résistante aux impuretés du charbon, telles que le soufre et les particules, sont actuellement à l'étude. L'inconvénient le plus important est sa durabilité. Les températures élevées auxquelles ces batteries fonctionnent et l'électrolyte corrosif qui les compose font que leurs composants se détériorent très facilement, ce qui réduit la durée de vie de la pile [73].

D- Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Ils utilisent un composant céramique dur et non poreux comme électrolyte. Comme l'électrolyte est solide, les piles ne doivent pas être construites dans une configuration laminaire, comme c'est le cas pour les autres piles. Leur rendement énergétique est de 50 à 60%. Dans les applications où l'objectif est de capter et d'utiliser la chaleur dégagée par le système (cogénération), le rendement énergétique peut atteindre 80 à 85%. Ils fonctionnent à très haute température (environ 800 à 1000 [°C]), il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des métaux nobles comme catalyseurs. Cela réduit le coût de l'installation et de la maintenance [74]. Elle permet également à la SOFC de convertir les combustibles en interne, ce qui signifie que différents combustibles peuvent être utilisés et que les coûts peuvent être réduits [75].

En raison des températures de fonctionnement élevées, il y a trois inconvénients principaux. Le temps de démarrage est très lent. Le système doit être fortement blindé pour empêcher la chaleur de s'échapper et pour protéger le personnel qui travaille dessus, ce qui peut être acceptable pour certaines applications, mais pas pour le transport et certains appareils portables [76]. Finalement, la durabilité des matériaux utilisés est plus courte que dans d'autres systèmes. Le développement de matériaux à faible coût et à longue durée de vie aux températures auxquelles la pile fonctionne est la clé du défi technologique à relever [77].

E- Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Ce type de pile offre une densité de puissance élevée et présente les avantages d'un poids et d'un volume réduits comparativement aux autres piles. Les piles à combustible PEM utilisent un polymère solide comme électrolyte et des électrodes en carbone poreux

contenant un catalyseur en platine ou en alliage de platine. Ils ont besoin d'hydrogène, d'oxygène de l'air et d'eau pour fonctionner. Ils sont généralement alimentés en hydrogène pur fourni par des réservoirs de stockage ou des reformeurs [78].

Les piles à combustible PEMFC fonctionnent à des températures relativement basses, de l'ordre de 60 à 80 °C. Le fonctionnement à basse température leur permet de démarrer à une température relativement basse. Le fonctionnement à basse température leur permet de démarrer rapidement et entraîne une moindre usure des composants du système, d'où une plus grande longévité. Cependant, elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur en métal noble (platine) pour séparer les électrons et les protons de l'hydrogène, ce qui augmente le coût du système. Le catalyseur au platine est également extrêmement sensible à l'empoisonnement au monoxyde de carbone, de sorte qu'un réacteur supplémentaire doit être utilisé pour réduire le monoxyde de carbone dans le gaz combustible si l'hydrogène est dérivé d'un combustible hydrocarboné. Ce réacteur ajoute également un coût [79].

Les piles à combustible PEMFC sont principalement utilisées pour le transport et certaines applications stationnaires. Les piles à combustible PEM sont particulièrement adaptées à une utilisation dans les véhicules, tels que les voitures, les bus et les poids lourds [80].

F- Pile à combustible à méthanol direct (DMFC)

La plupart des piles à combustible fonctionnent à l'hydrogène, qui peut être introduit directement dans le système de piles à combustible ou être généré dans le système de piles à combustible par le reformage de combustibles riches en hydrogène tels que le méthanol, l'éthanol et les hydrocarbures. Cependant, les piles à combustible à méthanol direct (DMFC) fonctionnent avec du méthanol pur, qui est généralement mélangé à de l'eau et introduit directement dans l'anode de la pile à combustible [81].

Elles sont à basse température, jusqu'à 130 °C, utilisent du méthanol liquide ou gazeux selon la température et fonctionnent à des pressions relativement faibles. Au départ, on utilisait de l'acide sulfurique comme électrolyte, mais on s'oriente aujourd'hui vers des électrolytes polymères, ce qui permet d'atteindre des températures de fonctionnement plus basses. On utilise généralement du platine comme catalyseur de haute charge et du platine noir dans l'anode. Contrairement aux autres batteries, elles fonctionnent avec du méthanol pur mélangé à de la vapeur d'eau et fourni directement à l'anode de la batterie [82].

Afin de résumer et de mettre en évidence les aspects les plus importants des types de piles à combustible. La Figure 1.12 présente un diagramme dans lequel sont indiquées les caractéristiques de chaque type de pile à combustible mentionné, en comparant des caractéristiques telles que sa température de fonctionnement, le combustible et l'oxydant admissibles, le type d'électrolyte, le porteur de charge et la direction dans laquelle il se déplace.

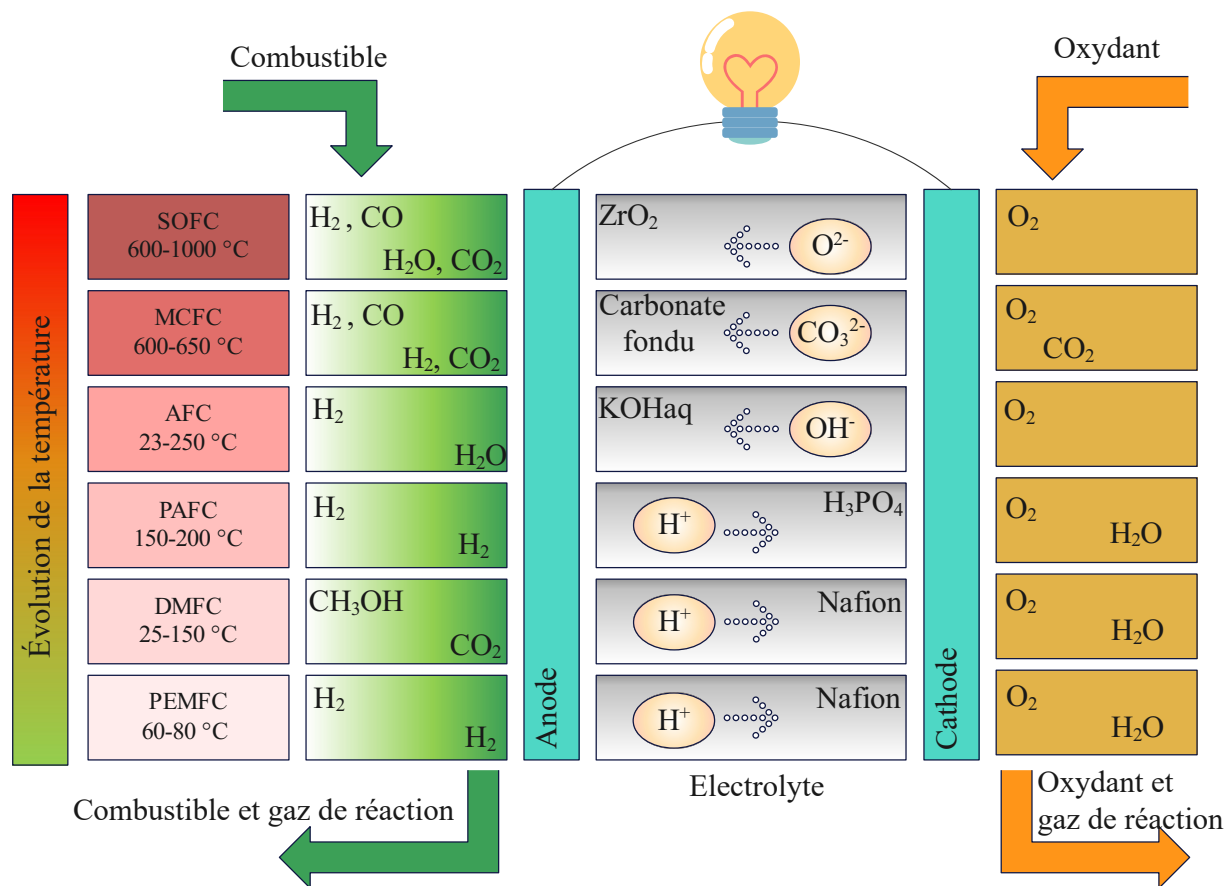


FIGURE 1.12 – Comparaison des différents types de piles à combustible

1.7 Cogénération de chaleur et d'électricité

Dans de diverses applications, l'électricité n'est pas la seule énergie utilisée. D'autres énergies, telles que l'eau de chauffage et de refroidissement, sont aussi nécessaires en continu [83]. Cependant, dans la plupart des cas, des systèmes séparés sont utilisés pour produire de l'électricité, du chauffage et de la climatisation afin de répondre à ces besoins, ce qui occasionne une utilisation inefficace de l'énergie et augmente considérablement le coût de l'énergie [84]. Par conséquent, un système intégré pouvant répondre à plus d'une demande d'énergie est souhaité pour améliorer l'efficacité du système, l'utilisation de l'énergie et le coût, en utilisant ce que qui est appelé un système de cogénération [85].

La cogénération peut se définir comme un système qui génère simultanément de l'électricité et de la chaleur à partir de la même source d'énergie primaire. L'énergie produite comprend la conversion mécanique, électrique ou même chimique du combustible. Il existe des systèmes dans lesquels les processus de cogénération peuvent produire trois types d'énergie ou plus, qui sont appelés systèmes de trigénération et de polygénération [86].

Le système de cogénération se compose d'une source d'énergie unique ou hybride,

appelée moteur principal, qui produit un ou deux types d'énergie simultanément, et de composants auxiliaires destinés à récupérer l'énergie primaire du moteur principal. Il est également équipé de dispositifs de stockage tels qu'un réservoir d'eau chaude ou une batterie. Les accumulateurs sont employés pour stocker l'énergie excédentaire générée par le système. Grâce à cette configuration, la cogénération peut avoir un rendement allant jusqu'à 80% par rapport à un système de génération d'énergie unique [87].

Au début du 20e siècle, les systèmes de cogénération ont permis d'augmenter la production dans les installations industrielles. Cependant, en raison de problèmes économiques, réglementaires et de disponibilité du combustible, cette méthode est devenue moins intéressante dans les années 1950. Actuellement, la mise en œuvre de la cogénération suscite un regain d'intérêt en raison de la prise de conscience de l'épuisement des combustibles et des préoccupations environnementales [88].

Le domaine d'application est en expansion, puisqu'il est mis en place dans des installations résidentielles, publiques et de transport. L'une des possibilités est l'utilisation de piles à combustible comme moteur d'entraînement. Par rapport aux systèmes à base de moteurs thermiques, les systèmes à base de piles à combustible offrent un meilleur rendement, un rapport puissance/chaleur plus élevé, un fonctionnement plus silencieux, des exigences d'entretien de routine simples et des performances efficaces en charge partielle [89].

La configuration d'un système de micro-cogénération à base de piles à combustible peut varier, car elle dépend fortement de facteurs tels que le type de pile à combustible, le combustible et l'application requise. D'autre part, le type de pile à combustible et le combustible affectent la configuration du processeur de combustible. Les piles les plus prometteuses pour les systèmes de micro-cogénération sont les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Les configurations typiques des systèmes de micro-cogénération sont basés sur la PEMFC et la SOFC. Le rendement électrique net et le rendement du système pour les deux technologies se situent respectivement entre 35% et 45% et entre 75% et 90% [90].

La technologie PEMFC est très intéressante pour être adoptée comme moteur principal dans les systèmes de micro-cogénération, en raison d'un certain nombre d'avantages supplémentaires, tels qu'un démarrage rapide (grâce à un fonctionnement à basse température), une densité de puissance élevée et de faibles émissions [91].

Par rapport aux PEMFC, les SOFC fonctionnent à des températures bien plus élevées (jusqu'à 1000 °C). Les paramètres les plus importants dans le fonctionnement des SOFC sont la densité de courant, les distributions de température des cellules et les pertes de charge dans les canaux d'air et de combustible [92]. L'un des principaux inconvénients des premiers systèmes à base de SOFC était le fait qu'il fallait environ 10 heures pour atteindre la pleine charge après un démarrage à froid. Cependant, les systèmes fonctionnant à des températures plus élevées peuvent atteindre des rendements nets du système et des rendements électriques plus élevés [93].

1.8 Positionnement des travaux de thèse

Cette thèse propose une alternative soutenable pour la production de chaleur et d'électricité, en utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique pour le fonctionnement d'un système de pile à combustible PEMFC alimenté par un réservoir d'hydrure métallique.

Pour contrôler et gérer l'énergie du système proposé, il sera nécessaire de connaître et de comprendre les modes de fonctionnement et les caractéristiques de chaque composant. Des bancs d'essai appropriés seront construits pour effectuer une série de tests expérimentaux afin de déterminer son fonctionnement optimal, ses performances et ses limites techniques.

Même si le stockage par hydrure métallique est une technologie disponible dans l'industrie, elle n'est pas technologiquement mature en termes de perte de capacité et de variation de performance. Par conséquent, une analyse sera effectuée afin d'aborder la question de la durabilité, en cherchant à savoir si un phénomène de dégradation existe et comment il affecte les performances, les propriétés et les conditions de fonctionnement.

Des simulations multiphysiques des dépôts d'hydrure métallique seront réalisées, en tenant compte du phénomène de dégradation. La pile à combustible sera modélisée dans Matlab / Simulink, sur la base des résultats expérimentaux. La faisabilité technique de l'utilisation de la chaleur produite par la pile à combustible pour le fonctionnement du réservoir d'hydrure métallique sera analysée, en maximisant l'énergie de l'hydrogène, en minimisant la consommation de sources auxiliaires et en améliorant les performances du système.

Finalement, des stratégies et des critères de contrôle seront définis pour maximiser l'hydrogène disponible à l'intérieur du réservoir, garantissant que la pile à combustible reçoit l'énergie nécessaire à son fonctionnement optimal.

1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, la situation démographique et environnementale qui motive l'analyse d'alternatives durables et respectueuses de l'environnement est abordée. Les avantages de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique et comme nouvelle forme de production d'électricité grâce à l'utilisation de la pile à combustible ont été analysés. À cette fin, les différents types de piles à combustible existants, qui sont généralement classés en fonction de la membrane de séparation entre l'anode et la cathode, ont été vus, leurs avantages et inconvénients ont été discutés, ainsi que leurs températures de fonctionnement et leurs porteurs de charge.

L'hydrogène qui est injecté dans la pile à combustible a été préalablement stocké, ceci est dû au fait que l'hydrogène ne se trouve pas naturellement sous forme gazeuse dans l'environnement et qu'aux conditions standard de pression et de température, il a une densité très faible, il est donc possible d'augmenter cette densité par le stockage. Les techniques de stockage par liquéfaction ou par haute pression ont été analysées. De même, les techniques de stockage chimique telles que la physisorption dans les nanotubes de carbone, ou la chimisorption dans les hydrures intermétalliques, complexes, élémentaires et

chimiques ont également été abordées. Il a été conclu que c'est le contexte de l'application et ses besoins techniques qui détermineront la technologie de stockage la plus appropriée. Ainsi, le stockage de l'hydrogène dans les hydrures intermétalliques a été présenté comme le meilleur candidat à l'utilisation, combinant un bas coût, une faible pression de travail et un fonctionnement à température ambiante.

Le principe de stockage de l'hydrogène dans les hydrures intermétalliques selon une approche énergétique et thermodynamique a été analysé de manière approfondie. La courbe pression-concentration-température (PCT), a été discutée. Finalement, les objectifs du travail de cette thèse ont été exposés

Chapitre 2

Caractérisation des hydrures métalliques à l'échelle du réservoir

Sommaire

2.1	Introduction	37
2.2	Caractérisation à l'échelle du réservoir commercial	40
2.3	Caractérisation statique	43
2.3.1	Résultats de la caractérisation	44
2.3.2	Coube Pression - Concentration - Température (PCT)	48
2.3.3	Calcul des pressions d'équilibre et de l'hystérésis	49
2.3.4	Calcul des paramètres thermodynamiques	50
2.4	Caractérisation dynamique	52
2.4.1	Résultats de la caractérisation	53
2.5	Conclusion	56

2.1 Introduction

La caractérisation des propriétés de stockage de l'hydrogène fournit des informations thermodynamiques et cinétiques sur le matériau analysé, ce qui revêt une grande importance lorsqu'il s'agit de gérer l'énergie dans diverses applications telles que le stockage et la compression de l'hydrogène [94], [95]. Par conséquent, l'obtention d'isothermes pression-concentration-température (PCT) en phase solide ou gazeuse à différentes températures est une partie fondamentale de l'approche expérimentale [96]. Les théories de base, les caractéristiques, la limite de détection, de chacune des techniques seront présentées plus en détail ci-dessous [97].

La méthode volumétrique (Figure 2.1) consiste à contraster la variation de pression dans un volume constant et calibré du système [98], [99]. Il s'agit de la méthode la plus répandue pour déterminer la capacité de stockage de l'hydrogène, car elle est rentable,

facile à installer, simple et physiquement robuste. L'hydrogène est introduit dans un volume de référence précisément calibré. Lorsque la vanne entre le volume de référence et l'échantillon à caractériser est ouverte, on mesure une variation de pression due à la variation de volume et à l'absorption/désorption d'hydrogène de l'échantillon. Un inconvénient est la possibilité d'erreurs dans les mesures de pression et de température, car elles contribueraient directement au calcul de l'absorption d'hydrogène, et ces erreurs pourraient s'accumuler dans les mesures isothermes. Ainsi, la sensibilité et la résolution du transducteur de pression et du thermocouple sont de la plus haute importance pour la précision des résultats, l'erreur du premier paramètre étant plus sensible que celle du second [100], [101]. Dans le cas des combinaisons de gaz, la même approche est appliquée pour établir la quantité de gaz assimilés, mais dans ce cas, un chromatographe est nécessaire pour déterminer la concentration des gaz [102], [101], [103].

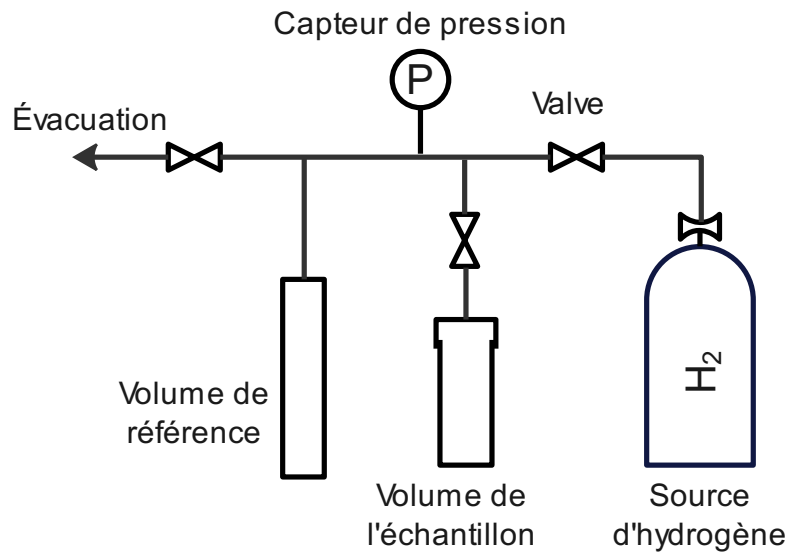


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié de la méthode volumétrique

Le méthode gravimétrique (Figure 2.2) permet de déterminer l'isotherme de sorption de l'hydrogène en régime permanent en mesurant la masse. La pression varie progressivement et la sorption d'hydrogène peut être caractérisée en mesurant le changement de masse d'un échantillon pendant l'hydrogénation. Par rapport à la technique volumétrique, la variation de masse de l'échantillon peut être mesurée directement, en continu, avec une pression proportionnelle à la microbalance utilisée et peut être réalisée sur une large gamme de températures et de pressions. Cela permet un meilleur suivi de l'équilibre de la réaction et aussi de la cinétique d'absorption des gaz. En outre, la résolution et le poids minimal de l'échantillon requis par la méthode dépendent de la résolution inhérente de la microbalance. En général, une microbalance relativement sensible avec une résolution allant jusqu'au μg est nécessaire. La principale limite est due à la pureté du gaz mesuré, car elle ne fonctionne pas pour les combinaisons de gaz [104], [105].

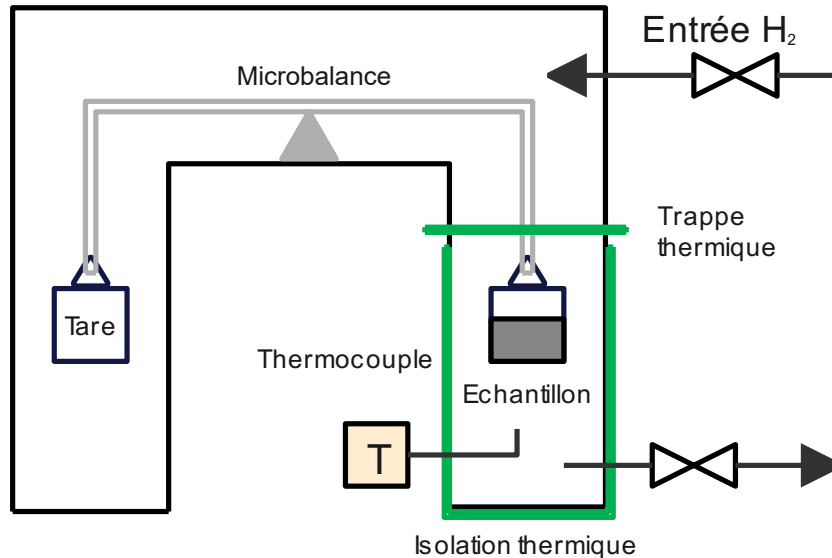


FIGURE 2.2 – Schéma simplifié de la méthode gravimétrique

La méthode chromatographique est appliquée dans la caractérisation dynamique où l'échantillon est fourni par un flux de gaz constant, avec une quantité définie de matériaux absorbants. Les concentrations des gaz à l'entrée et à la sortie sont contrôlées jusqu'à ce qu'elles soient identiques, ce qui indique que l'hydrure a complètement absorbé l'hydrogène. La différence entre les deux concentrations indique la quantité de gaz qui a été absorbée par l'échantillon [103]. Elle présente l'inconvénient de devoir savoir quelles quantités d'absorbant sont introduites dans la cellule et d'utiliser un dispositif spécifique pour analyser le gaz [106].

Ce chapitre présente la méthode de caractérisation dynamique et statique des réservoirs commerciaux d'hydrure métallique, applicable à tout système de stockage d'hydrogène à l'état solide, quels que soient le type d'hydrure métallique, la forme géométrique et la taille du réservoir. Dans le but de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'hydrure, tels que l'enthalpie et l'entropie, la capacité de stockage gravimétrique et la pression de service, afin d'effectuer ensuite la gestion énergétique de ce système de stockage d'hydrogène couplé à un générateur à pile à combustible. Le banc d'essai développé est décrit en détail, ainsi que sa logique de fonctionnement. Les résultats des deux caractérisations sont présentés et utilisés pour évaluer l'énergie thermique produite et consommée, ainsi que la quantité d'hydrogène, stockée et libérée, pendant le processus d'absorption et de désorption respectivement.

2.2 Caractérisation à l'échelle du réservoir commercial

Les méthodes mentionnées précédemment sont beaucoup plus adaptées à la caractérisation de quantités d'hydrure de quelques grammes et dont la composition (formule chimique) est connue à l'avance, ce qui les rend inapplicables dans notre cas pour deux raisons : la première est que la quantité d'hydrure à caractériser est de l'ordre de $11,5 [kg]$ par réservoir, et la seconde est la non connaissance de la matrice d'hydrure.

C'est pourquoi, afin de caractériser les réservoirs commerciaux d'hydrure métallique à n'importe quelle échelle, il a été nécessaire de développer un banc d'essai expérimental avec des protocoles spécifiques basés sur la méthode proposée par Chabane et al. [97]. Le PID (Piping Instrumentation Diagram) du banc d'essai est présenté dans la Figure 2.3.

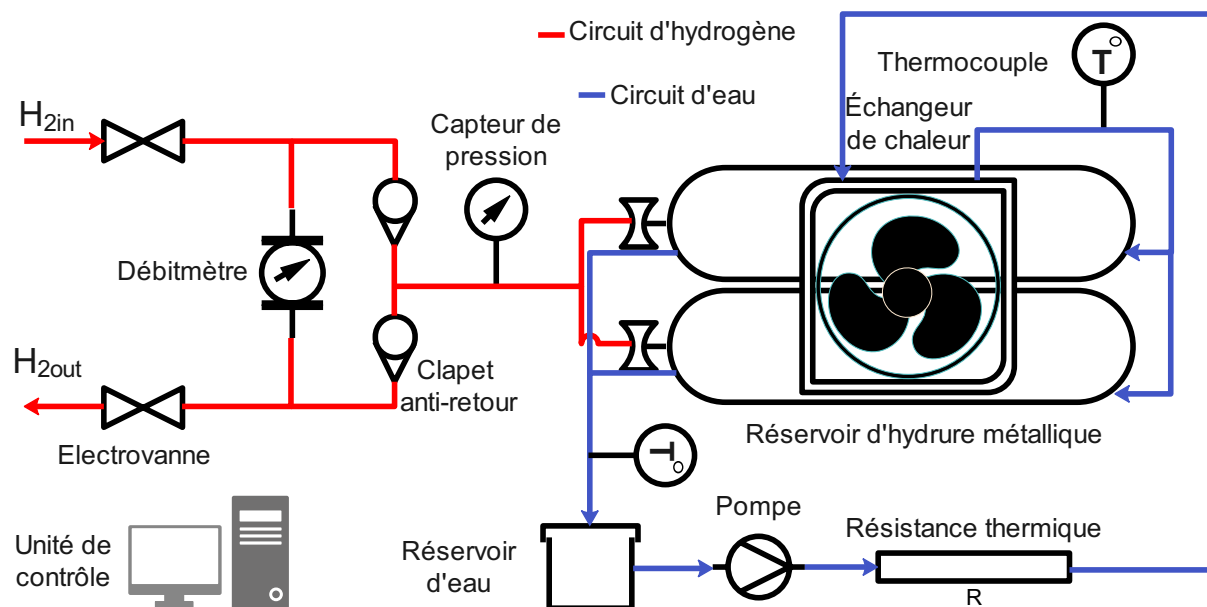
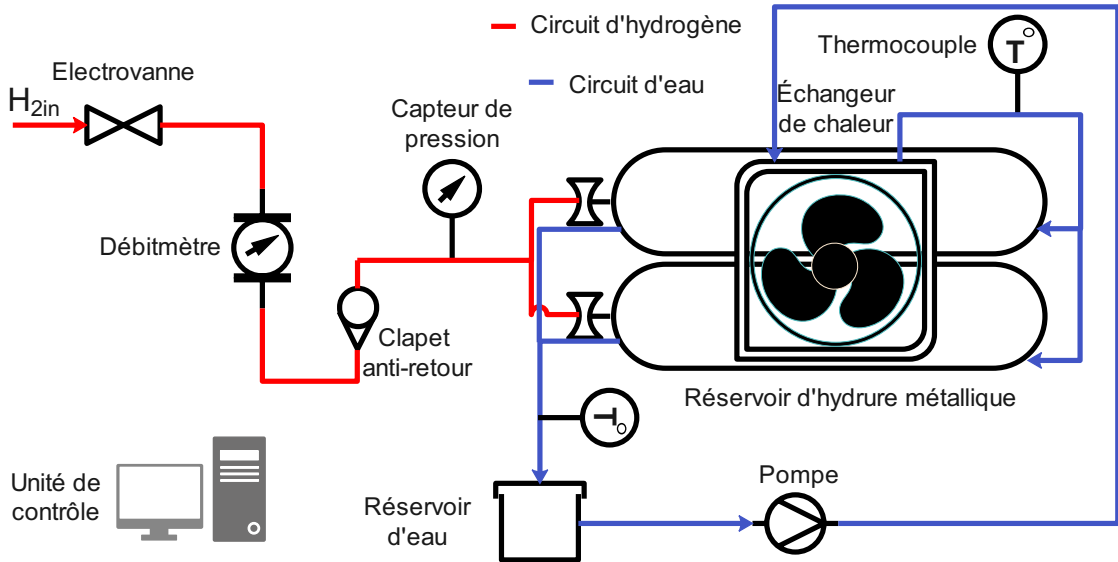


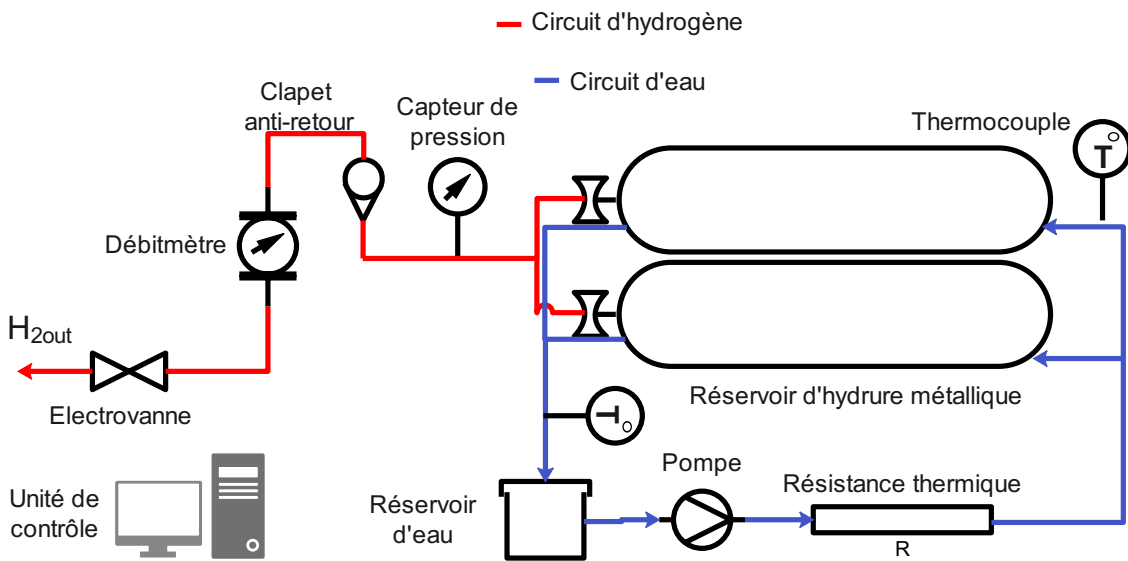
FIGURE 2.3 – Schéma synoptique d'un banc d'essai (PID)

Dans le cas de notre application, l'hydrogène fourni a une pureté de $99,99[\%]$ à une pression de $8 [bar]$. Un contrôleur de débit d'hydrogène est utilisé pour gérer le débit entrant (Figure 2.4(a)) et sortant (Figure 2.4(b)) du réservoir. En intégrant le débit massique en fonction du temps, on détermine la masse d'hydrogène stockée ou soutirée. Les changements de pression dans le réservoir lorsque le débit d'hydrogène varie sont mesurés par un manomètre à l'entrée du réservoir. Un ensemble de capteurs de température de surface est fixé au corps du réservoir pour mesurer les changements de sa température en différents points périphériques. Un circuit de transfert de chaleur est utilisé pour fournir (Figure 2.4(b)) ou extraire (Figure 2.4(a)), la quantité de chaleur nécessaire pour que la réaction se déroule de manière optimale. La température ambiante est contrôlée et maintenue fixe

pendant toute la durée de l'essai. L'ensemble de la procédure est gérée par un système d'acquisition National Instrument contrôlé par le logiciel Labview. L'unité de contrôle aussi réalisé, permet à l'utilisateur de régler le mode de fonctionnement (absorption ou désorption), le type de caractérisation (statique ou dynamique), ainsi que les paramètres à surveiller. Les mesures affichées et stockées sont les températures à la surface du réservoir et la température de l'échangeur de chaleur, la pression ambiante et celle du réservoir, la quantité d'hydrogène stockée ou extraite et le débit d'hydrogène.



(a) Stockage de l'hydrogène, process d'absorption



(b) Livraison d'hydrogène, process de désorption

FIGURE 2.4 – Modes de fonctionnement selon le process

La Figure 2.5 montre les composants du banc d'essai où deux réservoirs d'hydrure métallique sont testés en parallèle. Chacun de ces réservoirs a une masse d'alliage de 11,5 [kg], une longueur de 60 [cm] et un diamètre extérieur de 12 [cm].

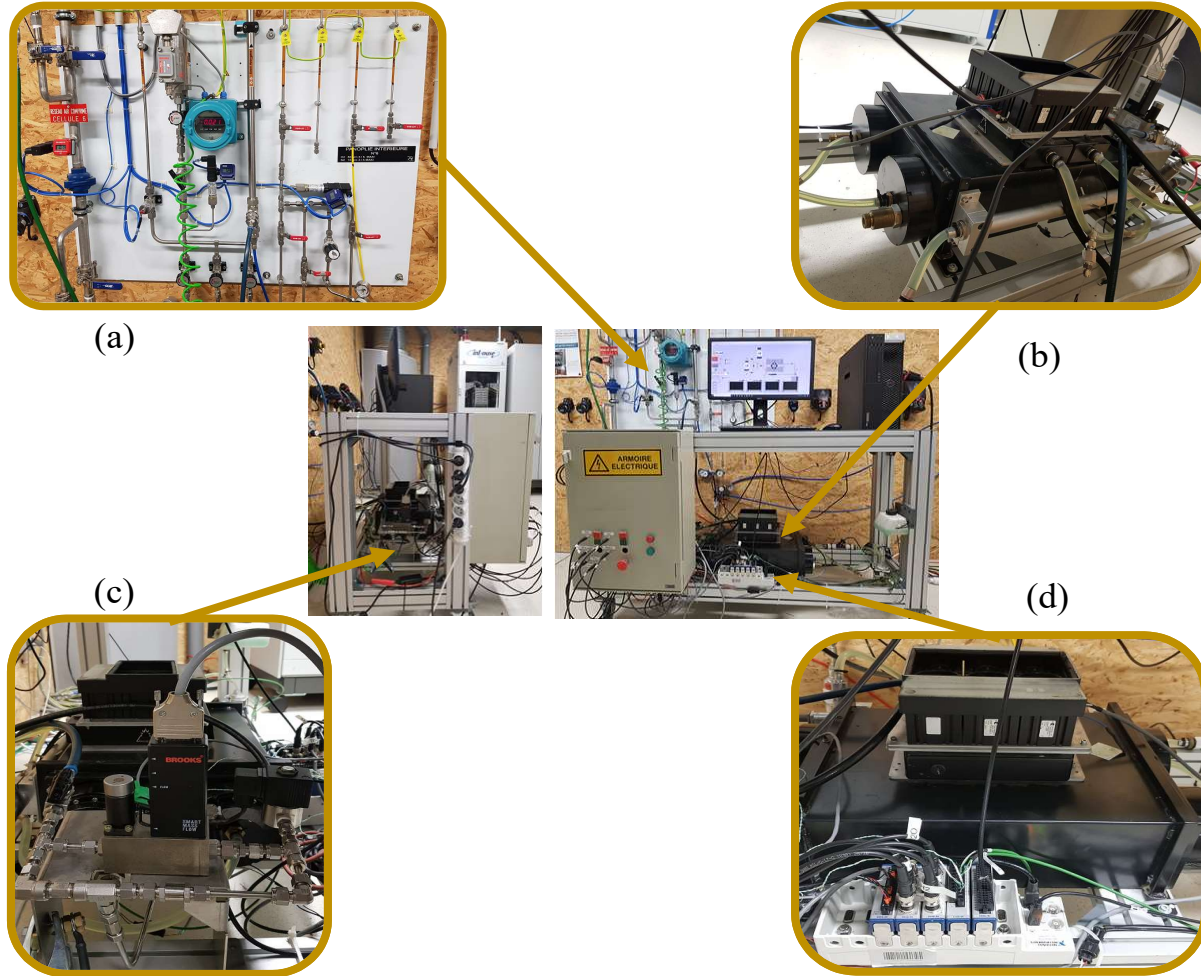


FIGURE 2.5 – Banc d'essai. (a) panneau d'alimentation en hydrogène à 8 [bar] avec une pureté de 99,99 [%]; (b) circuit de refroidissement (échangeur de chaleur eau/air), groupe de ventilateurs et résistance thermique; (c) débitmètre d'hydrogène et manomètre; (d) acquisition de données et contrôle des capteurs et des actionneurs

Le tableau 2.1 donne la liste des instruments utilisés ainsi que de leurs plages de mesure et de leur précision.

Instrumentation	Type	Plage	Précision	Unité
Débitmètre	Brooks 5851s	(0 – 20)	± 0.3	[<i>NI/min</i>]
Capteur de pression	Swagelok	(0 – 15)	± 0.2	[<i>bar</i>]
Thermocouple	K	(0 – 200)	± 1.5	[<i>°C</i>]

TABLE 2.1 – Tableau des instruments utilisés sur le banc d'essai

2.3 Caractérisation statique

Cette caractérisation du réservoir est dite statique car elle est effectuée à une température d'hydrure qui est maintenue dans une plage prédéterminée, donnant une température moyenne constante grâce à la logique fonctionnelle présentée dans le diagramme de flux de la Figure 2.6.

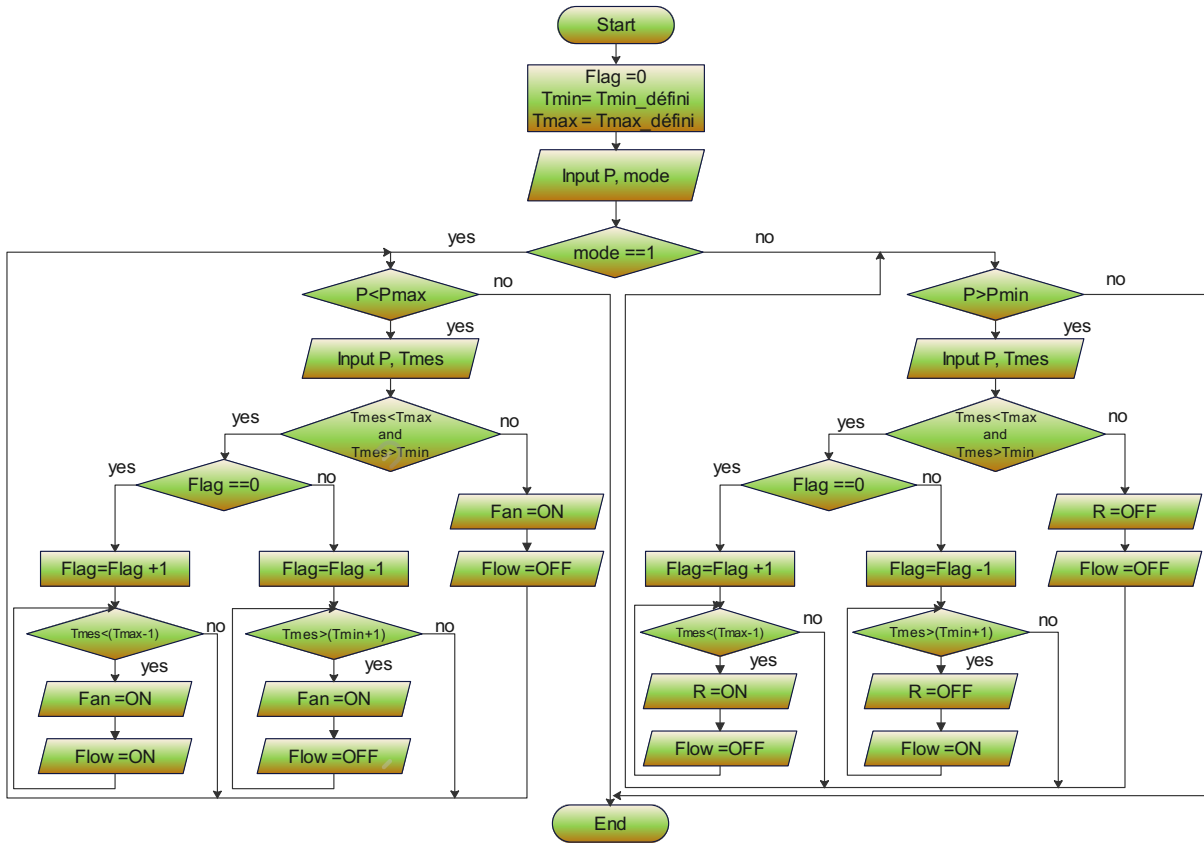


FIGURE 2.6 – Diagramme de flux de la caractérisation statique des réservoirs d'hydrures

Tout d'abord, le débit d'hydrogène ($\dot{m}_{H_{2,in}}$) doit être défini, ainsi que la plage de température de fonctionnement $[T_{min}; T_{max}]$. Pour le processus d'absorption ($mode = 1$), lorsque l'hydrogène est injecté dans le réservoir, la pression augmente, ce qui entraîne l'insertion de molécules d'hydrogène dans les sites interstitiels. La connexion de ces molécules avec le métal libère de l'énergie sous forme de chaleur, reflétant la nature exothermique de la réaction d'absorption de l'hydrogène par les intermétalliques. Ce processus exothermique conduit à une augmentation de la température dans le lit d'hydrure. Cette température interne augmentera jusqu'à ce qu'elle atteigne un niveau défini dans notre logiciel de contrôle (T_{max}). Une fois la limite de température maximale atteinte, l'alimentation en hydrogène du réservoir sera arrêtée en imposant un débit nul. A travers le circuit de refroidissement (Fan), la température de l'hydrure va diminuer jusqu'à attendre la température minimale

(T_{min}) définie par l'opérateur. Ce cycle de charge et d'attente est répété jusqu'à ce que la limite de pression imposée par les contraintes mécaniques du réservoir soit atteinte. Ce processus est répété de manière cyclique dans la phase d'absorption jusqu'à ce que le niveau de pression de service maximal du réservoir soit atteint [97].

Pour le processus de désorption ($mode = 0$), l'élimination de l'hydrogène de l'intérieur du réservoir génère une diminution de la pression. Ce phénomène est endothermique et provoque une diminution de la température dans le réservoir. Elle diminuera jusqu'à ce qu'elle atteigne la température minimale définie dans le système de contrôle. Lorsque la température limite est atteinte, la vidange du réservoir est arrêtée et la chaleur est automatiquement fournie par le circuit de chauffage ($R = ON/OFF$). La température interne s'élève jusqu'à une valeur de température maximale définie dans le logiciel de commande, ce qui déclenche la répétition du cycle de décharge de l'hydrogène. Le processus de désorption se déroule en boucle jusqu'à ce que la pression de service minimale du réservoir soit atteinte.

2.3.1 Résultats de la caractérisation

La Figure 2.7 présente le profil de température et de flux d'hydrogène pour le processus d'absorption. La valeur de la température interne des réservoirs (température de l'hydrure) est maintenue dans la plage de réglage de (21; 25) [$^{\circ}C$] par une régulation tout ou rien du débit d'hydrogène entre $(8 \pm 0, 3)$ [Nl/min] et $(0 \pm 0, 3)$ [Nl/min]. Comme le montre la Figure 2.8, la pression à l'intérieur du réservoir augmente progressivement avec les impulsions de débit massique jusqu'à ce que la pression d'alimentation maximale de $(8 \pm 0, 2)$ [bar] soit atteinte après 12 heures de test.

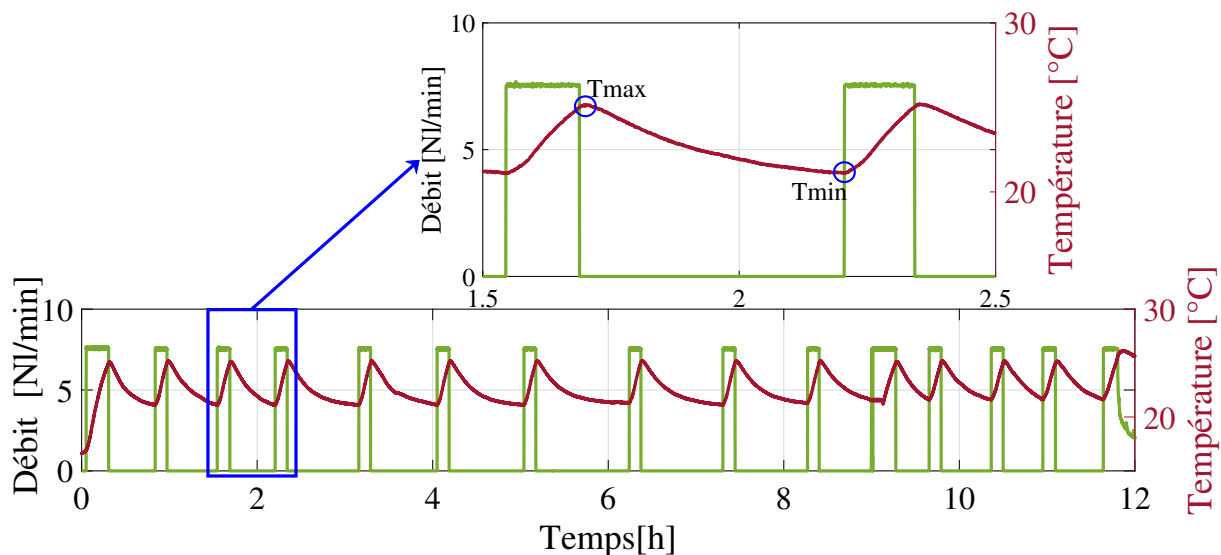


FIGURE 2.7 – Débit et température en fonction du temps pour le processus d'absorption statique

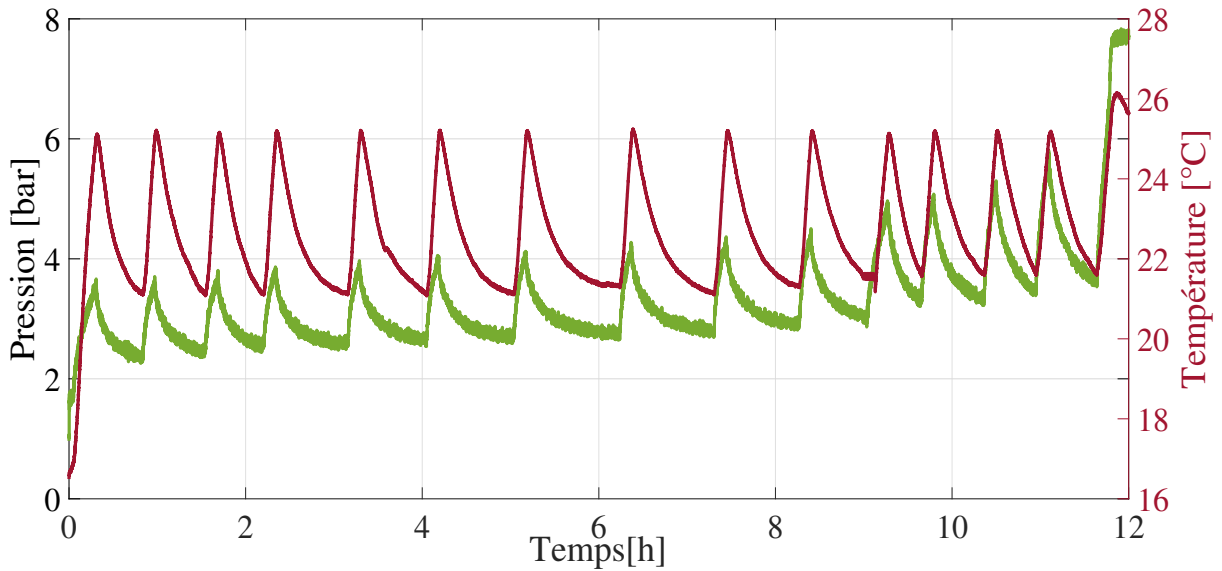


FIGURE 2.8 – Pression et température en fonction du temps pour le processus d'absorption statique

La Figure 2.9, présente la chaleur générée par la réaction et extraite par le système de refroidissement. Afin de réaliser la réaction de stockage de l'hydrogène à l'intérieur du matériau, il est nécessaire d'évacuer la chaleur produite, d'où l'utilisation d'un circuit de refroidissement par eau.

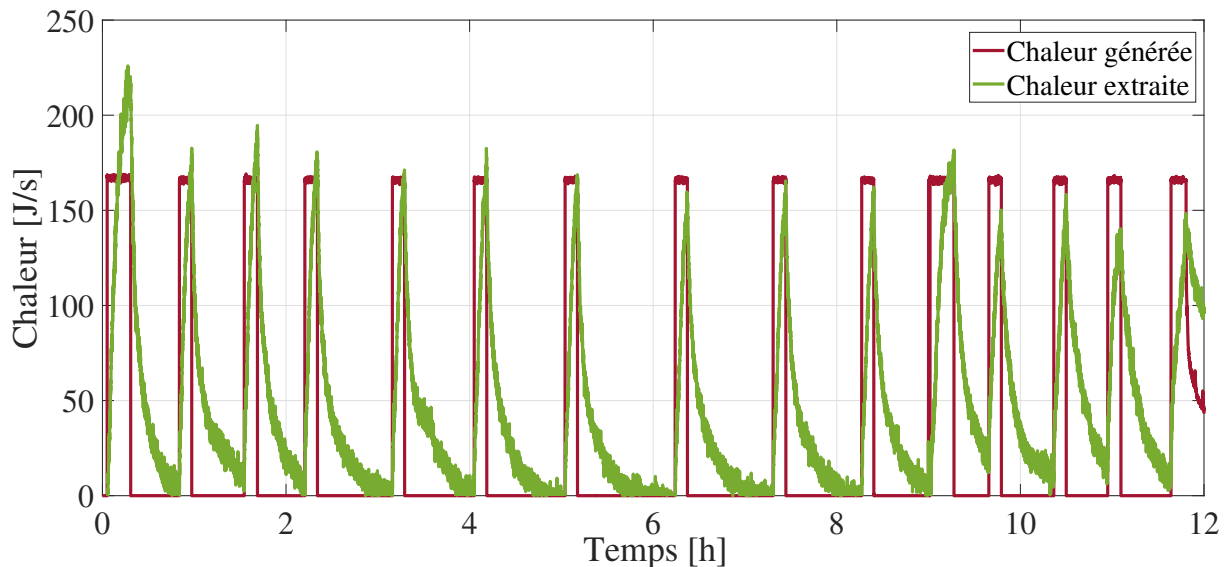


FIGURE 2.9 – Chaleur pendant le processus d'absorption

La variation de la température et du temps d'écoulement de l'hydrogène en fonction du temps pour le processus de désorption est présentée sur la Figure 2.10. Ici, la valeur de

la température est maintenue dans la plage définie en régulant les températures minimale et maximale à $(18 \pm 1,5) [^{\circ}C]$ et $(24 \pm 1,5) [^{\circ}C]$ respectivement en agissant sur le flux d'hydrogène et la quantité de chaleur produite par la résistance. La variation temporelle de la pression à l'intérieur du réservoir, représentée sur la Figure 2.11, diminue progressivement avec les impulsions de débit massique d'hydrogène jusqu'à atteindre la valeur minimale de $(2 \pm 0,2) [bar]$ après 6,2 heures d'essai.

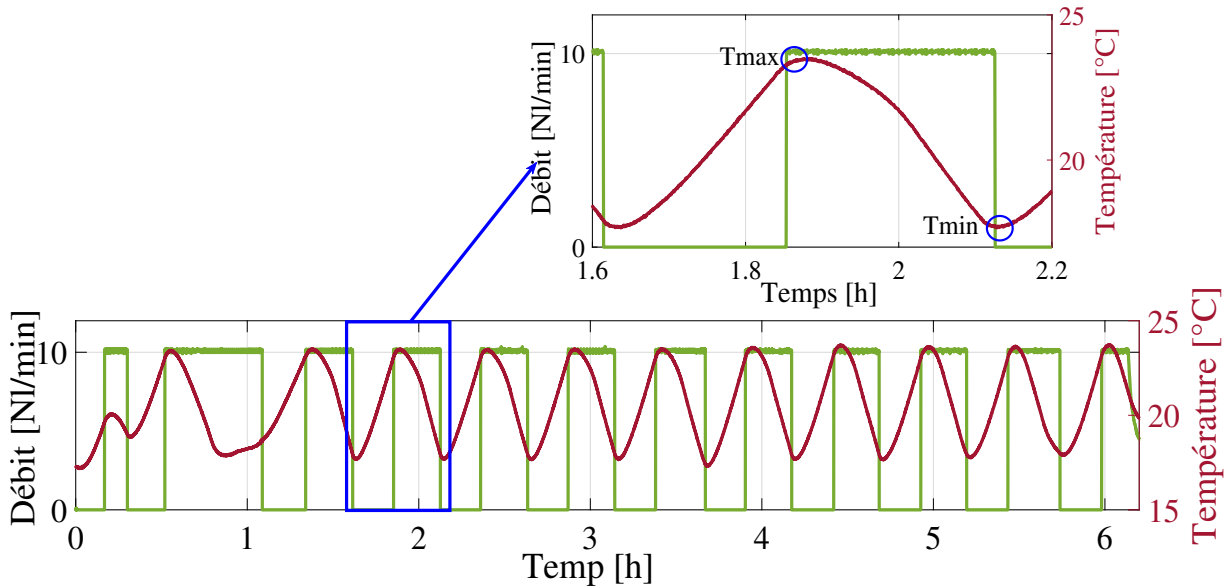


FIGURE 2.10 – Débit et température en fonction du temps pour le processus de désorption statique

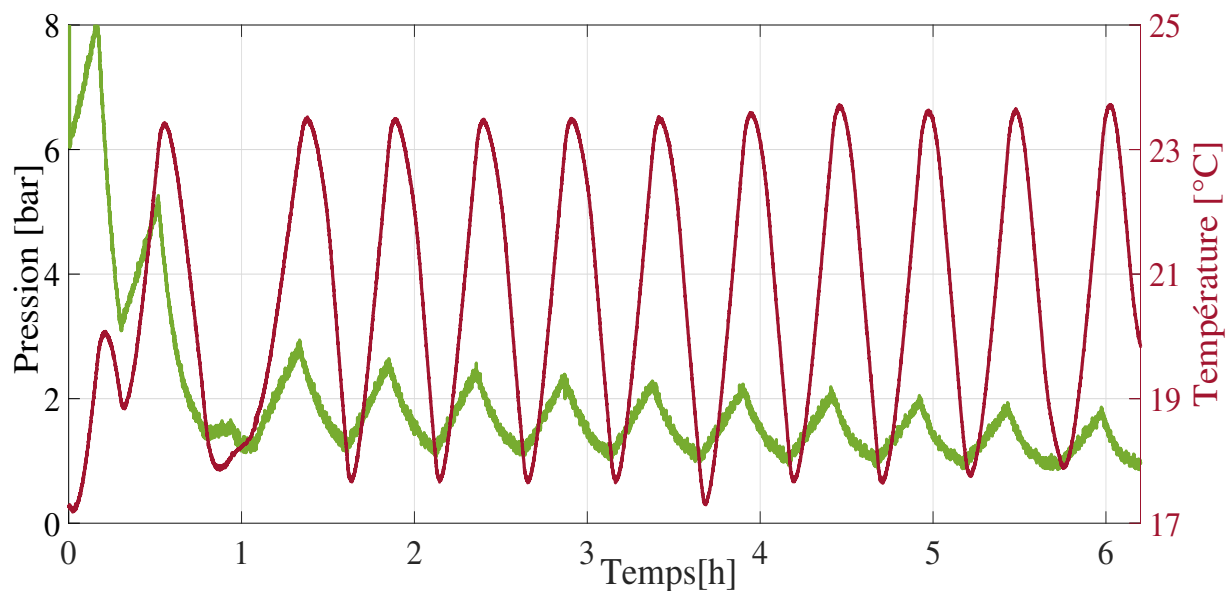


FIGURE 2.11 – Pression et température en fonction du temps pour le processus de désorption statique

La Figure 2.12 présente la chaleur demandée par l'hydrure métallique pour effectuer la réaction de désorption et la chaleur fournie par le circuit d'échange thermique. La courbe de pression a été intégrée afin de montrer les deux étapes du processus de décharge (extraction/attente). Afin de distinguer les étapes où la chaleur est fournie (augmentation de la température conduisant à une augmentation de la pression), et où la chaleur est consommée par la réaction de désorption (diminution de la pression).

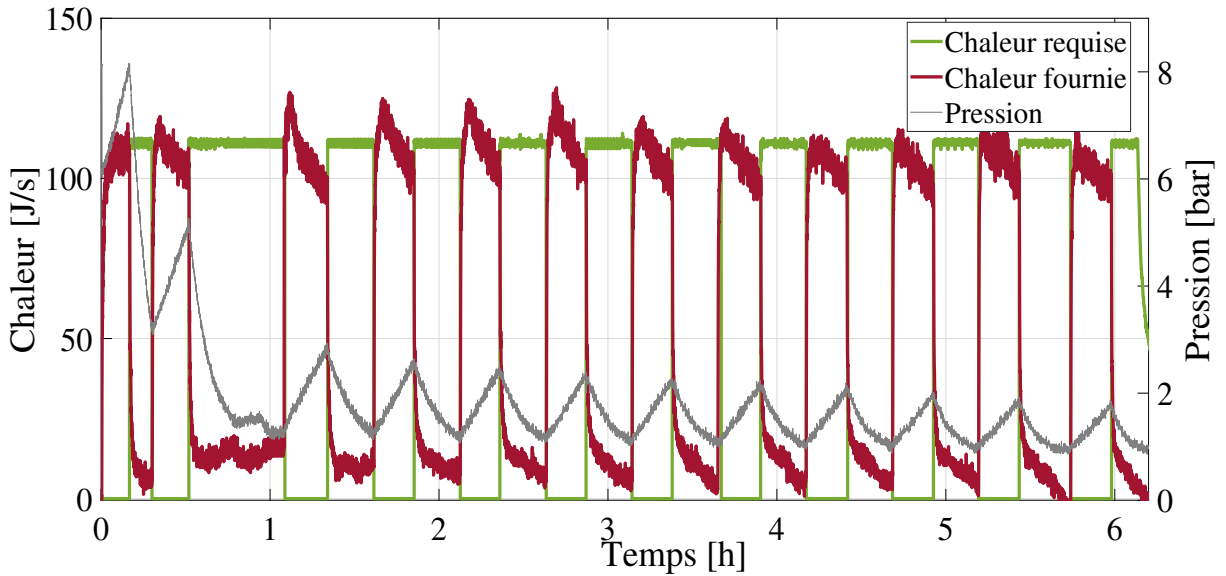


FIGURE 2.12 – Chaleur pendant le processus de désorption

Les équations utilisées pour déterminer la chaleur nécessaire pour assurer les réactions d'absorption et de désorption, ainsi que la chaleur fournie/extraite par le circuit de transfert de chaleur sont décrites comme suit :

$$Q_{tank} = n_{H_2} * \Delta H \quad (2.1)$$

$$Q_w = \dot{m}_w * c_{p_w} * (T_{out} - T_{in}) \quad (2.2)$$

où Q_{tank} [J/s] est la chaleur nécessaire pour effectuer la réaction d'absorption (ou de désorption) ; n_{H_2} [mol/s] est le débit massique d'hydrogène injecté (ou libéré) et ΔH [J/mol] est l'enthalpie. D'autre part, Q_w [J/s] est la chaleur du circuit de l'échangeur de chaleur, où \dot{m}_w [kg/s] est le débit massique de l'eau, c_{p_w} [J/(kgK)] est le pouvoir calorifique de l'eau et T_{in} et T_{out} [K] sont les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie du réservoir, respectivement.

2.3.2 Coube Pression - Concentration - Température (PCT).

L'étape suivante de la caractérisation statique est la détermination de la courbe normalisée de la pression en fonction de la concentration à une température donnée (PCT). La masse d'hydrogène m_{H_2} absorbée ou désorbée est calculée en intégrant le débit (Figure 2.7 et 2.10) en fonction du temps [106].

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{22.4} * \int_0^t \dot{Q}_{H_2} dt \quad (2.3)$$

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{22.4} * \dot{Q}_{H_2} * t \quad (2.4)$$

où M_{H_2} la masse molaire [g/mol]; 22,4 le volume molaire [m^3/mol]; \dot{Q}_{H_2} le débit volumétrique [m^3/s], et t le temps [s].

La masse d'hydrogène en fonction du temps est présentée dans la Figure 2.13. On observe qu'une capacité de stockage maximale de $(108,36 \pm 0,02)$ [g] d'hydrogène par réservoir d'hydrure métallique a été atteinte. On observe également que le processus d'absorption statique a une durée de vie plus longue que le processus de désorption statique. Ceci est dû, d'une part, aux différents profils de flux entre l'absorption et la désorption et, d'autre part, aux paramètres intrinsèques des hydrures (cinétique d'absorption/désorption) induits par les contraintes thermiques.

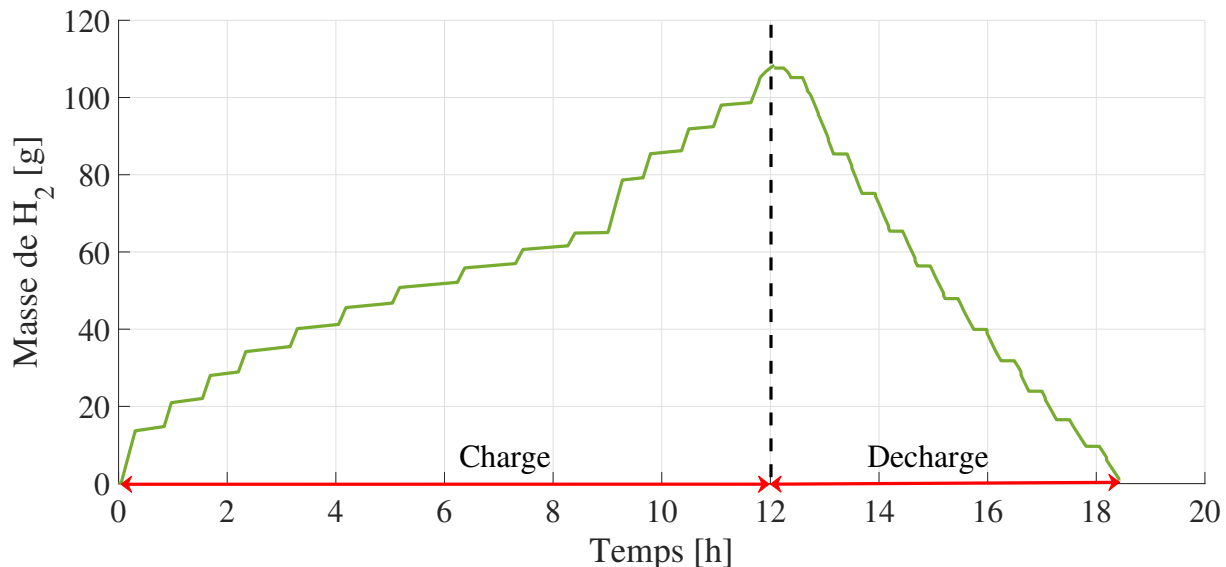


FIGURE 2.13 – Masse de H_2 en fonction du temps

Afin de procéder à la normalisation, la quantité d'hydrogène stockée doit être déterminée

puis rapportée à la masse totale en pourcentage à l'aide de l'équation suivante :

$$wt\% = 100 * \frac{m_{H_2}}{(m_{MH} + m_{H_2})} \quad (2.5)$$

où $wt\%$ est la concentration relative; m_{H_2} la masse d'hydrogène stocké [g] et m_{MH} la masse d'hydrure métallique (11,5 [kg]).

La Figure 2.14 représente la courbe PCT pour les processus d'absorption et de désorption à différentes températures. Ce graphique permet de déterminer la capacité d'absorption ou de désorption de l'hydrure métallique et les paramètres thermodynamiques (enthalpie, entropie, pression d'équilibre pour l'absorption et la désorption et cycle d'hystérésis) à une température constante.

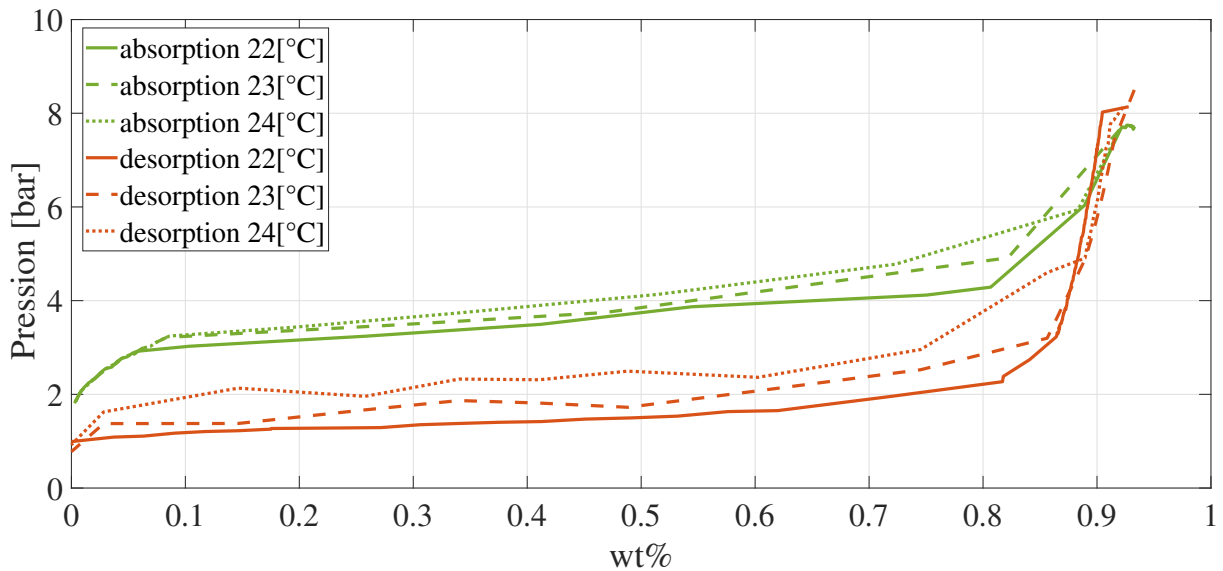


FIGURE 2.14 – Les courbes PCT obtenues par le traitement des Figures 2.7, 2.10, 2.8 et 2.11

2.3.3 Calcul des pressions d'équilibre et de l'hystérésis.

Le phénomène d'hystérésis est observé sur la Figure 2.14, consiste en une différence de la valeur d'équilibre de pression entre les isothermes d'absorption et de désorption pour l'hydrure caractérisé. Elle peut être exprimée par la formule suivante :

$$P_{abs} = \frac{\sum P_{p_{abs}}}{n} \quad (2.6)$$

$$P_{des} = \frac{\sum P_{p_{des}}}{n} \quad (2.7)$$

$$Hysteresis = \ln \left(\frac{P_{abs}}{P_{des}} \right) \quad (2.8)$$

où P_{abs} et P_{des} sont la pression moyenne du plateau pour l'absorption et la désorption respectivement, n est le nombre de points du plateau, et Hys est l'hystérésis.

Le Tableau 2.2 donne les résultats de la pression d'équilibre pour l'absorption/désorption et l'hystérésis pour différentes températures :

Température [K]	P_{abs} [bar]	P_{des} [bar]	Hystérésis
295 ± 1.5	3.4 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.9 ± 0.2
296 ± 1.5	3.6 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.7 ± 0.2
297 ± 1.5	3.7 ± 0.2	2.3 ± 0.2	0.5 ± 0.2

TABLE 2.2 – Pressions d'équilibre et hystérésis

2.3.4 Calcul des paramètres thermodynamiques.

Les courbes PCT permettent également d'analyser la correspondance entre la pression d'équilibre et la température. Ceci est observé lorsque la réaction est en transition entre les deux phases (alpha et beta). Une telle relation peut être exprimée comme suit :

$$\Delta H - T\Delta S = RT \ln \left(\frac{P_{eq}}{P_0} \right) \quad (2.9)$$

où ΔH est l'enthalpie de réaction [J/mol], ΔS l'entropie de réaction [$J/molK$], R la constante universelle des gaz [$J/molK$], T la température [K], P_{eq} la pression d'équilibre [bar] et P_0 la pression de référence [bar].

En traçant la ligne correspondante, $\ln(P_{eq}/P_0) = f(1/T)$ comme indiqué dans la Figure 2.15, l'enthalpie et l'entropie de la formation d'hydrure peuvent être calculées. Le changement d'enthalpie indique la quantité de chaleur produite par l'hydrure pendant l'absorption. Plus la valeur est élevée, plus le composé hydrure est stable. La connaissance de cette quantité physique permet une gestion optimale de la chaleur pendant l'absorption et la désorption de l'hydrogène. Théoriquement, la chaleur produite est proportionnelle à l'enthalpie.

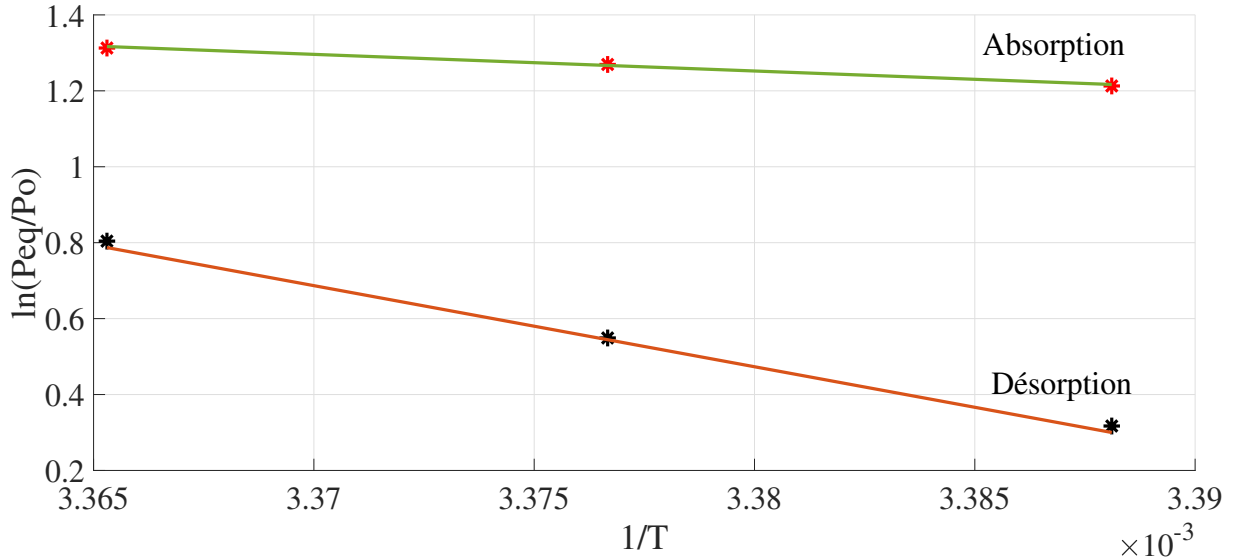


FIGURE 2.15 – Graphique de Van't Hoff

A partir de la Figure 2.15, on obtient les équations 2.10 et 2.11 pour les processus d'absorption et de désorption respectivement. Les coefficients de ces équations permettent de calculer la valeur de l'enthalpie et de l'entropie [107].

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = -4381 * \frac{1}{T} + 16.06 \quad (2.10)$$

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = -2136 * \frac{1}{T} + 72.67 \quad (2.11)$$

Les valeurs d'enthalpie et d'entropie sont présentées dans le Tableau 2.3 pour les deux cas d'absorption et de désorption.

	$ \Delta H $ [KJ/mol]	$ \Delta S $ [J/(mol K)]
Absorption	36.4 ± 1.7	133.5 ± 6.7
Désorption	17.8 ± 1.7	604.2 ± 6.7

TABLE 2.3 – Valeurs d'enthalpie et d'entropie

À partir des valeurs obtenues dans le Tableau 2.3, il faut préciser que la variation d'entropie pendant l'absorption est principalement associée au changement d'état de l'hydrogène, de gaz à solide. Par conséquent, cette variation ne peut être supérieure (en valeur absolue) à celle de l'hydrogène gazeux (-133 J/mol.K). En ce qui concerne la valeur obtenue pour le processus de désorption, elle est atypique. Cela peut être dû à différentes raisons, l'une d'entre elles est la proximité entre les valeurs de température analysées.

2.4 Caractérisation dynamique

L'autre aspect du banc d'essai est qu'il permet des caractérisations dynamiques correspondant au déroulement réel du véhicule. Le principe de fonctionnement de cet essai est basé sur le fait de conserver un flux constant d'hydrogène à l'entrée et à la sortie du réservoir. L'organigramme expliquant la logique de fonctionnement des processus d'absorption et de désorption est présenté à la Figure 2.16.

Pour démarrer la caractérisation dynamique, il est nécessaire de définir le débit d'hydrogène dans le logiciel de contrôle. Le cycle de charge ($mode = 1$) se déroulera jusqu'à ce que la pression à l'intérieur du réservoir atteigne la valeur maximale définie par les limites physiques du réservoir imposées par le fabricant et la pression d'hydrogène de l'installation. Pour réduire la chaleur générée par l'hydrure métallique et accélérer la réaction, on utilise le circuit de refroidissement ($Fan = ON$), composé d'un ensemble de 9 ventilateurs d'une capacité de refroidissement totale de 200 [W] (Figure 2.5).

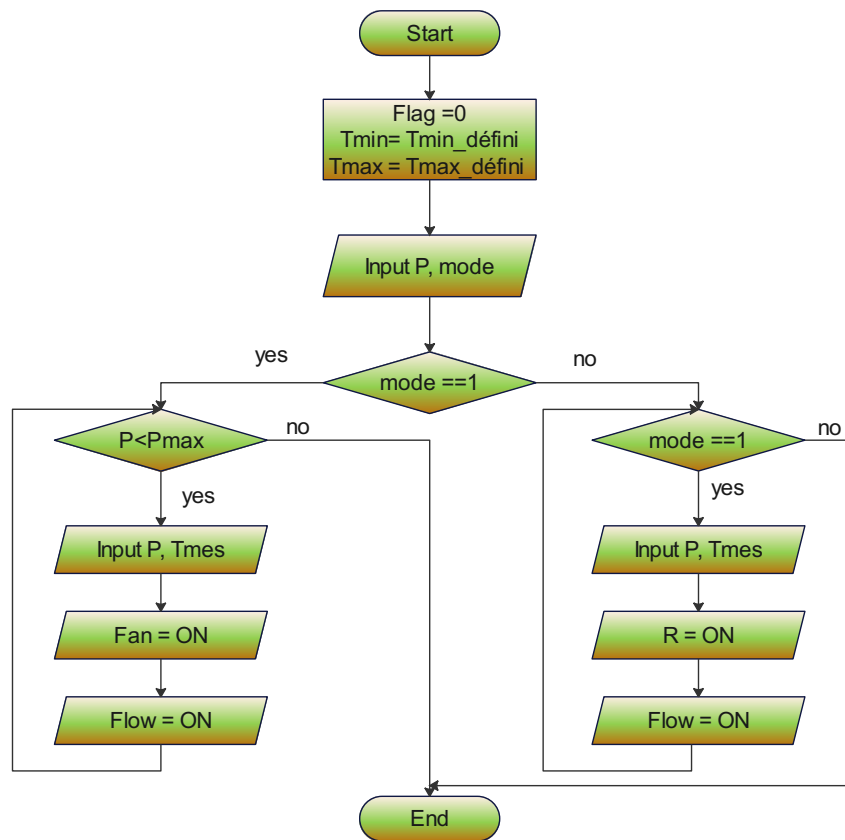


FIGURE 2.16 – Diagramme de flux de la caractérisation statique des réservoirs d'hydrures

Dans le processus de désorption ($mode = 0$), le cycle de décharge se déroulera jusqu'à ce que la pression à l'intérieur du réservoir atteigne la pression ambiante. Afin d'extraire l'hydrogène, le circuit thermique apporte la chaleur nécessaire pour que la réaction se déroule sans être perturbée par la résistance thermique ($R = ON$) d'une puissance de 500 [W] qui est installée dans le banc d'essai (Figure 2.5).

2.4.1 Résultats de la caractérisation

Les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont contrôlés par la gestion thermique. Ce problème est particulièrement pertinent dans les systèmes de stockage de l'hydrogène, où de grands volumes et un approvisionnement rapide en hydrogène gazeux sont nécessaires [107], [57]. Les taux d'absorption et de désorption dépendent de la vitesse à laquelle la quantité de chaleur est absorbée ou libérée par l'hydrure métallique [95], [108]. La Fig.2.17 montre le profil du flux d'hydrogène en régime permanent pour l'étude dynamique.

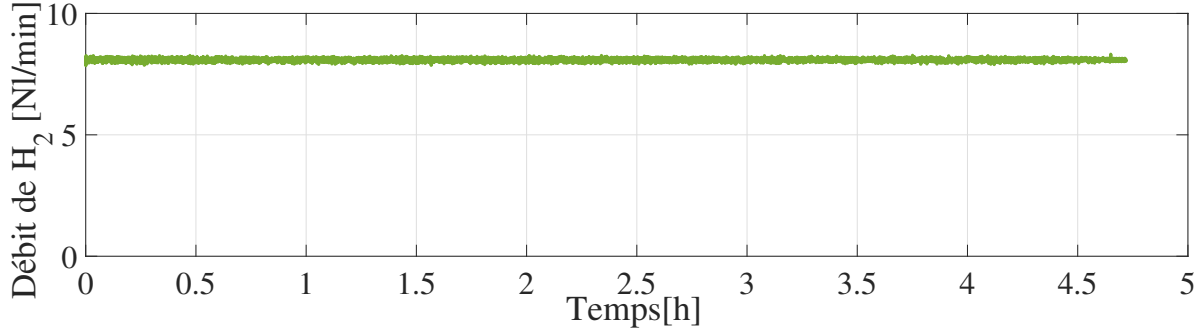


FIGURE 2.17 – Débit d'hydrogène en fonction du temps

La Figure 2.18 montre la courbe d'absorption/désorption de pression en fonction du temps lorsqu'un débit volumétrique constant de $(8,0 \pm 0,3)$ [NI/min] est introduit. Le comportement typique d'absorption et de désorption de l'hydrure métallique est observé avec ses trois zones clairement définies : la première est la zone α , présente une augmentation de la pression jusqu'à atteindre la zone $\alpha + \beta$ où le comportement est linéaire. Lorsqu'il n'y a plus d'endroits où l'hydrogène a été stocké, on atteint la zone β , où une augmentation exponentielle se produit jusqu'à ce que la valeur de pression du panneau d'alimentation en hydrogène soit atteinte, soit $(8,0 \pm 0,2)$ [bar].

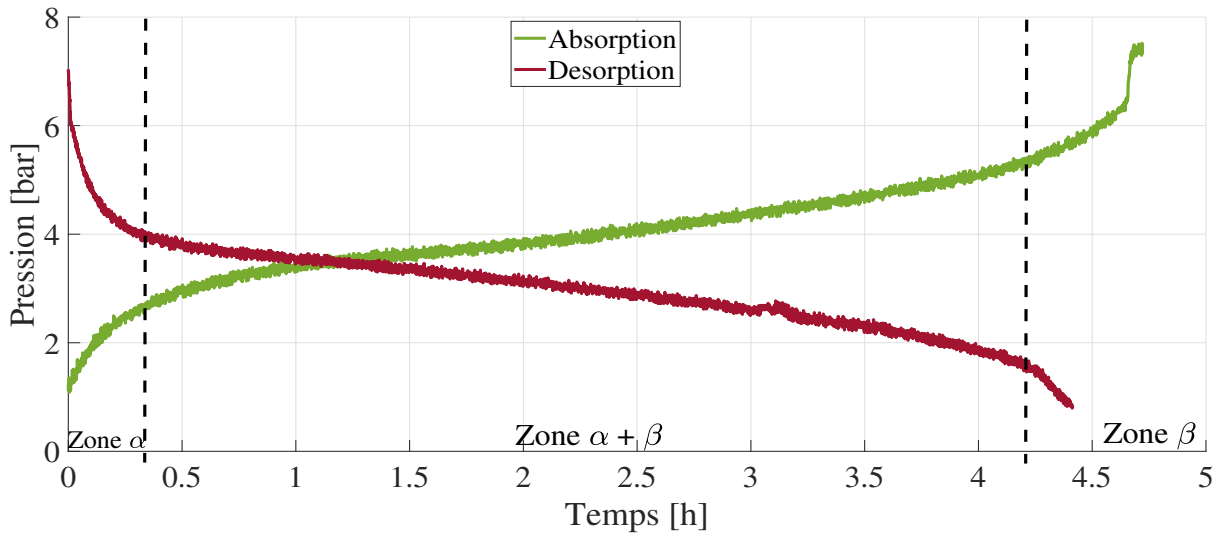


FIGURE 2.18 – Pression en fonction du temps pour le processus dynamique

L'évolution temporelle de la quantité d'hydrogène absorbée et désorbé par le réservoir est rapportée sur la Figure 2.19. La première partie de la courbe à pente positive correspond à la masse stockée, tandis que la seconde partie à pente négative correspond à la masse d'hydrogène extraite. On constate qu'une capacité de stockage maximale de $(92,83 \pm 0,02)$ [g] d'hydrogène par réservoir d'hydrure métallique a été atteinte. On observe également que le processus d'absorption dynamique a une durée similaire à celle du processus de désorption dynamique.

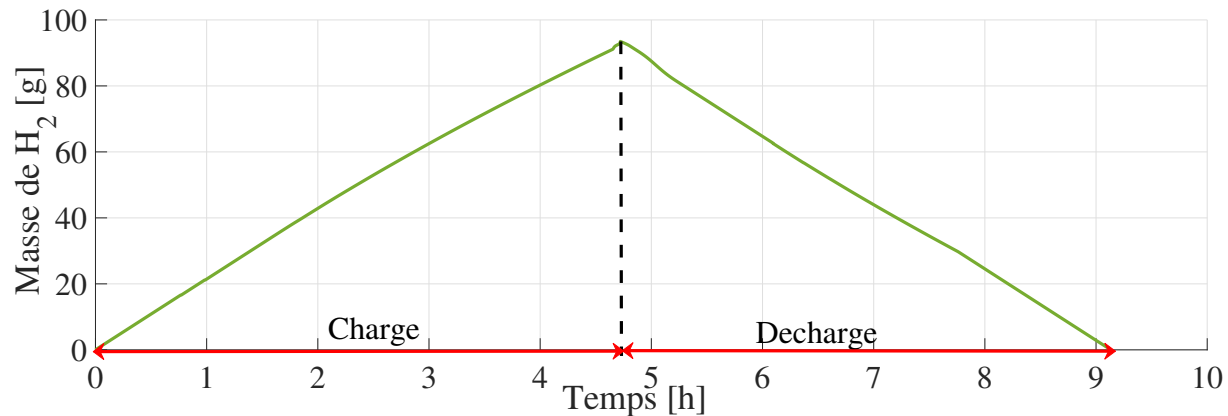


FIGURE 2.19 – Masse de H_2 en fonction du temps

L'évolution de la température par rapport au temps est donnée sur la Figure 2.20 pour le processus d'absorption atteignant l'équilibre à environ (27.0 ± 1.5) [$^{\circ}C$] [57]. Tandis que pour le processus de désorption, la température est atteinte à $(34,0 \pm 1,5)$ [$^{\circ}C$]. Comme il a été mentionné précédemment et contrairement à la caractérisation statique, il est possible d'observer qu'il n'y a pas de contrôle de la température et que l'équilibre est atteint à différentes valeurs de température pour les deux processus. On observe que la constante de temps thermique du réservoir étudié est d'environ $0,75$ [h].

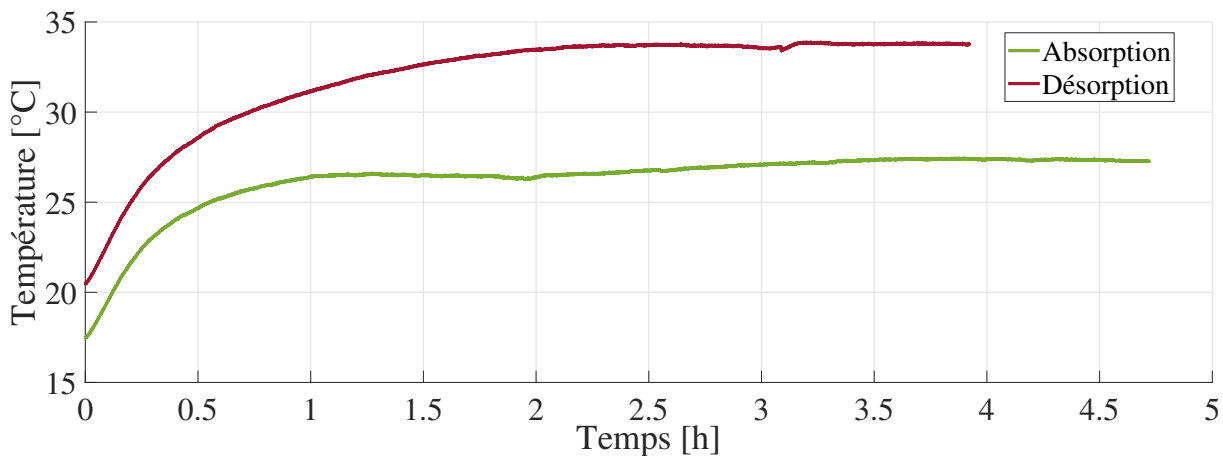


FIGURE 2.20 – Température en fonction du temps pour le processus d'absorption et de désorption dynamique

La chaleur nécessaire au processus de stockage dynamique de l'hydrogène, calculée à l'aide des équations 2.1 et 2.2, est présentée dans la Figure 2.21. La chaleur produite par l'hydrure métallique en raison du phénomène d'absorption de l'hydrogène est représentée en vert, tandis que la chaleur extraite par le circuit caloporteur est représentée en bleu. Comme on le voit, la chaleur extraite et la chaleur produite atteignent un équilibre qui conduit à l'équilibre de la température du réservoir visible sur la Figure 2.20 [109].

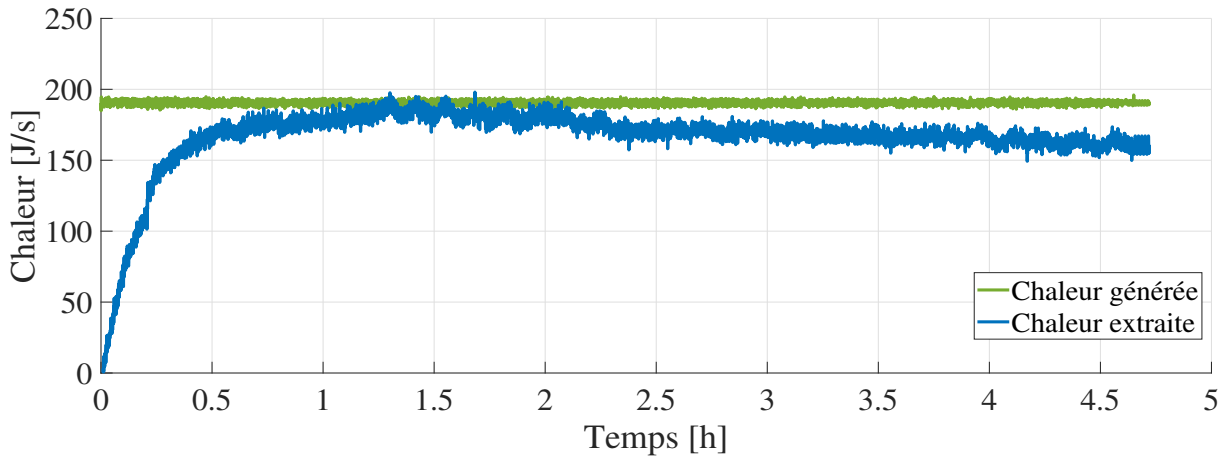


FIGURE 2.21 – Chaleur pendant le processus d'absorption

La chaleur requise dans le processus dynamique d'extraction de l'hydrogène stocké à l'intérieur du réservoir est illustrée à la Figure 2.22. La chaleur requise par l'hydrure métallique en raison du phénomène de désorption de l'hydrogène est représentée en bleu, tandis que la chaleur fournie par le circuit de l'échangeur de chaleur est représentée en vert.

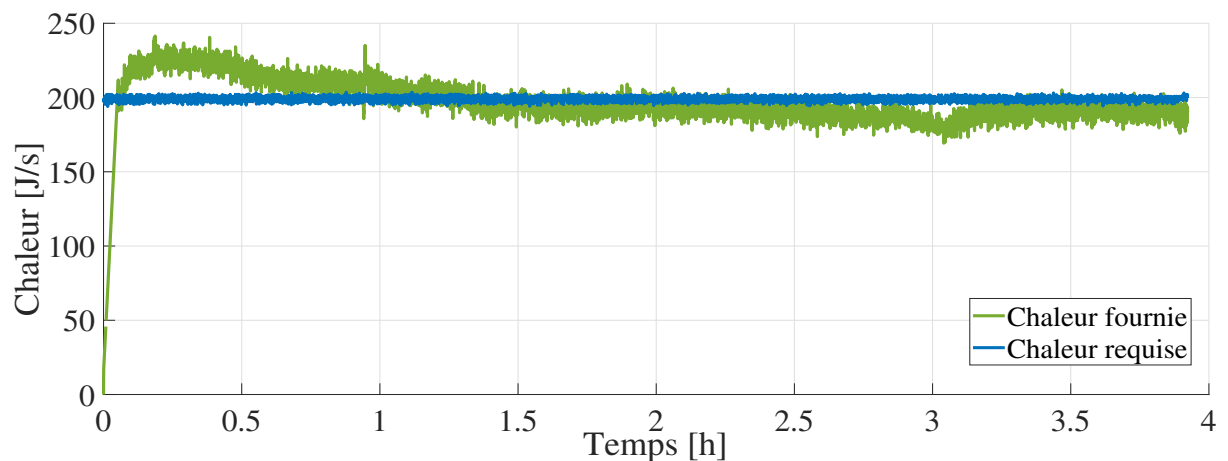


FIGURE 2.22 – Chaleur pendant le processus de désorption

2.5 Conclusion

Ce chapitre a passé en revue les méthodes les plus courantes dans la littérature pour la caractérisation des intermétalliques de stockage de l'hydrogène sous forme solide. Ces techniques caractérisent des échantillons de quelques grammes et de nature bien définie, ce qui constitue un inconvénient pour le stockage industriel. Par conséquent, une caractérisation à l'échelle de réservoir commercial a été proposée selon le concept de "boîte noire", autrement dit sans connaissance exacte de ces alliages. Des caractérisations dynamiques et statiques ont été proposées pour tout type de réservoir d'hydrure métallique, quels que soient sa taille, ses métaux ou sa forme géométrique.

Dans la caractérisation statique, on a considéré une valeur de la température interne du réservoir dans une plage fixe, tandis que dans la caractérisation dynamique, on a supposé un flux d'hydrogène constant et une valeur de température variable. L'analyse des résultats a permis de déterminer la capacité maximale de stockage réversible de l'hydrogène à 100 [g] pour chaque réservoir avec une capacité relative de 0,8%, la pression d'équilibre entre 1 et 4 [bar] pour les deux processus (absorption/désorption) ainsi que l'évaluation de l'hystérésis. Les paramètres thermodynamiques tels que les variations d'enthalpie et d'entropie des réactions chimiques ayant lieu dans le réservoir d'hydrure ont été calculés.

La caractérisation dynamique a montré que la quantité d'énergie requise dans le processus de décharge est approximativement la même que celle libérée par l'hydrure pendant le processus de charge. Il serait donc possible de gérer thermiquement les réservoirs d'hydrure avec des pertes d'énergie minimales.

Les valeurs de capacité gravimétrique et de pression obtenues à partir de ces deux caractérisations présentent des valeurs assez différentes de celles que l'on trouve dans la littérature scientifique, raison pour laquelle le chapitre suivant abordera la question de la dégradation des performances des réservoirs.

Chapitre 3

Étude de la dégradation des réservoirs d'hydrure métallique

Sommaire

3.1	Introduction	57
3.2	Méthode d'estimation des paramètres	58
3.2.1	Initialisation des paramètres	60
3.2.2	Modèle du réservoir d'hydrure métallique	60
3.2.3	Fonction d'évaluation	63
3.2.4	Algorithmes pour actualiser les paramètres	63
3.3	Validation de la méthode proposée	67
3.3.1	Résultats expérimentaux de la caractérisation du réservoir	68
3.3.2	Sélection d'algorithme	70
3.3.3	Application de l'algorithme sélectionné à la méthode d'estimation des paramètres	72
3.3.4	Résultat de l'estimation des paramètres	75
3.4	Sensibilité des performances du réservoir à la variation des paramètres	76
3.5	Les causes de la dégradation	79
3.6	Conclusion	80

3.1 Introduction

Les spécialistes présentent donc le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques comme une solution prometteuse, qui doit être sûre, efficace et économique [110]. La réaction chimique a lieu dans l'alliage pour former l'hydrure métallique, un processus connu sous le nom d'absorption. Lors du processus inverse, l'hydrure se décompose et retourne à sa forme d'alliage métallique, libérant l'hydrogène sous forme gazeuse, on parle de processus de désorption [111]. Après un grand nombre de cycle de charge et de décharge,

des altérations indésirables de la performance globale des matériaux peuvent se produire, et peuvent même empêcher leur utilisation [112]. Les raisons pour lesquelles les matériaux de stockage de l'hydrogène peuvent potentiellement perdre leur capacité au fil des cycles sont classées comme extrinsèques et intrinsèques. Les raisons extrinsèques peuvent être atténuées par un ajustement approprié des conditions externes, tandis que les raisons intrinsèques sont difficiles à éliminer et restent un défi majeur pour la recherche. Dans la littérature, la disproportionation [113], l'amorphisation [114], la génération de phases stables [115], etc. sont des raisons intrinsèques de la perte de capacité [116], [117].

De même, il y a plusieurs travaux expérimentaux réalisés pour identifier les propriétés physiques des matériaux pendant les processus de chargement et de déchargement de l'hydrogène, dans le but d'évaluer le comportement des dépôts d'hydrures métalliques [118], [119]. Les rapports d'absorption/désorption d'hydrogène, les paramètres cinétiques et les taux de diffusion de divers hydrures métalliques ont été mesurés [120], [121]. Jemni et al. ont effectué des essais expérimentaux avec différents hydrures métalliques La-Ni et mesuré les paramètres cinétiques de la réaction [118], [122]. Des chercheurs ont développé des modèles pour étudier en profondeur les phénomènes impliqués dans le processus [123], [124], [125], [126]. Par ailleurs, un modèle analytique a été élaboré pour évaluer l'efficacité des systèmes de stockage de l'hydrogène solide [121], [127]. Plusieurs chercheurs ont également développé des modèles multidimensionnels, comme [128], [129], [130] et des modèles au niveau du système [131], [132].

Tous les travaux scientifiques mentionnés précédemment mettent en évidence l'importance de connaître les paramètres physiques de l'alliage utilisé pour déterminer le comportement du réservoir pendant son fonctionnement. Ainsi, ce chapitre se concentre principalement sur le processus de leur identification en utilisant des méthodes d'optimisation stochastique. Centré sur l'optimisation globale de problèmes numériques "boîte noire" à valeurs réelles pour lesquels les approches exactes et analytiques ne peuvent être appliquées [133]. Utilisable dans un large spectre de domaines, en raison de leur capacité à traiter des problèmes impliquant une dépendance non linéaire. En optimisant grâce à la simulation des comportements biologiques, autrement dit la façon dont les êtres organiques se conduisent et interagissent dans la nature [134].

3.2 Méthode d'estimation des paramètres

Dans cette section du chapitre, une méthode d'estimation des paramètres intrinsèques d'un réservoir à hydrure métallique est présentée afin de déterminer leur variation et l'impact sur la dégradation des performances au cours de différents cycles de charge ou de décharge (Figure 3.1). Pour déterminer ces propriétés, les paramètres physiques sont considérés comme des variables incertaines qui peuvent prendre différentes valeurs dans un espace de solutions possibles. Un objectif est proposé pour évaluer la précision des paramètres estimés en comparant la valeur entre le résultat de la simulation du modèle proposé et la valeur obtenue expérimentalement. En général, les paramètres optimaux sont obtenus lorsque la valeur de la fonction objectif est suffisamment petite. Le proces-

sus d'identification illustré dans le diagramme de la Figure 3.1 comprend quatre étapes expliquées ci-dessous :

Étape 1- Initialisation des paramètres : Une population de "n" individus est générée de manière aléatoire sur la base d'un certain critère de représentation des solutions dans une zone qui peut ou non être délimitée. En particulier dans cette application, on définit la limite admissible des valeurs que la population peut prendre dans une fourchette basée sur les résultats expérimentaux et en fonction des critères que peut apporter la littérature scientifique.

Étape 2- Simulation à l'aide du modèle : Les individus alimentent un modèle mathématique du réservoir d'hydrure métallique pour déterminer le comportement du réservoir sous leur influence, ce qui permet d'analyser et de comparer des variables de référence telles que la pression d'équilibre ou la capacité relative de stockage de l'hydrogène.

Étape 3- Fonction d'évaluation : Chaque solution de la population est classée en fonction de la valeur obtenue lorsqu'elle est soumise à une fonction objective. Ces résultats peuvent être utilisés pour déterminer l'aptitude moyenne de la population ou pour classer la solution individuelle à sélectionner.

Étape 4- Mise à jour par l'utilisation d'un algorithme : Varier la population à l'aide d'un algorithme stochastique. La population est modifiée en perturbant les individus existants, c'est dans cette phase que les critères d'évolution de chaque méthode sont différents.

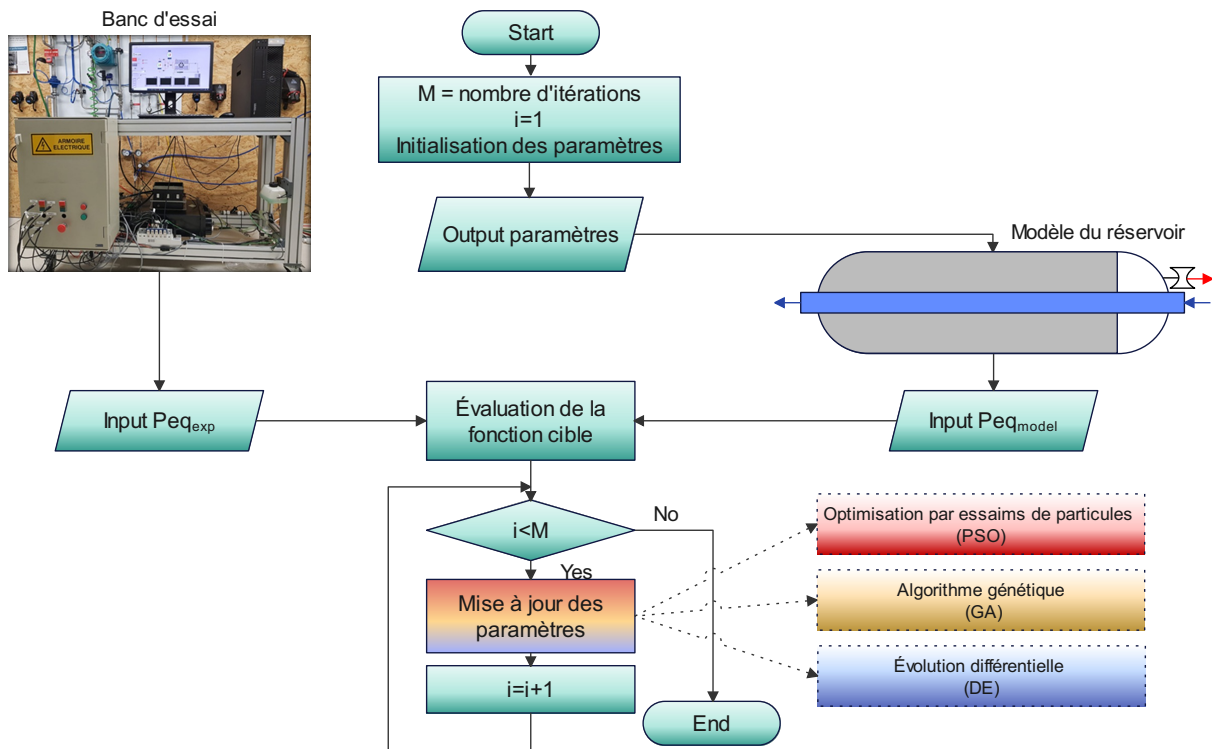


FIGURE 3.1 – Schéma du méthode proposée

3.2.1 Initialisation des paramètres

Le premier processus de la méthode est l'initialisation des individus de la population. L'affectation est randomisée parmi un spectre de possibilités. Le caractère aléatoire permet à chaque individu de la population d'avoir la même probabilité d'être la solution et les valeurs prises sont une représentation claire de la zone de recherche. Chaque individu représente une solution, directement ou indirectement. Dans cette étude de cas, étant une représentation indirecte, chaque individu doit d'abord être décodé en une solution en utilisant le modèle présenté dans la section suivante.

Parallèlement à l'initialisation de la population, deux autres paramètres communs doivent être déterminés au départ, la taille de la population et le nombre maximum d'itérations. Le choix des valeurs de ces deux paramètres a une influence majeure sur la qualité et le temps de la solution, en pratique, ces valeurs sont presque toujours déterminées empiriquement par des essais pilotes.

3.2.2 Modèle du réservoir d'hydrure métallique

La simulation permet de prédire le comportement thermofluidique (pression, température, taux d'hydratation et taux de réaction) sur l'ensemble du volume du réservoir. Combinée à l'expérience, la simulation permet une meilleure compréhension des phénomènes de transfert de chaleur mis en jeu une fois validés. Elle peut également être utilisée pour déterminer les paramètres intrinsèques de l'alliage. Ces dernières années, les différents modèles proposés pour étudier le transfert de masse et de chaleur dans les réservoirs d'hydrure métallique ont été progressivement améliorés. Initialement 1D, puis progressivement avec l'avènement des outils informatiques, les modèles sont devenus bidimensionnels, permettant d'étudier les effets de différentes dispositions des échangeurs de chaleur dans le réservoir. Des modèles tridimensionnels ont également été proposés [135], [136], [137]. Dans ce chapitre, le modèle proposé est référencé à celui développé par Chabane et al [138]. Une représentation simplifiée de la section du réservoir d'hydrure est illustrée à la figure 3.2. Sa longueur totale est de 60 [cm], son diamètre extérieur est de 13 [cm], tandis que le diamètre intérieur est de 11 [cm]. Il contient 11.5 [kg] d'alliage à l'intérieur. Il a un échangeur interne tubulaire d'un diamètre extérieur de 1,2 [cm].

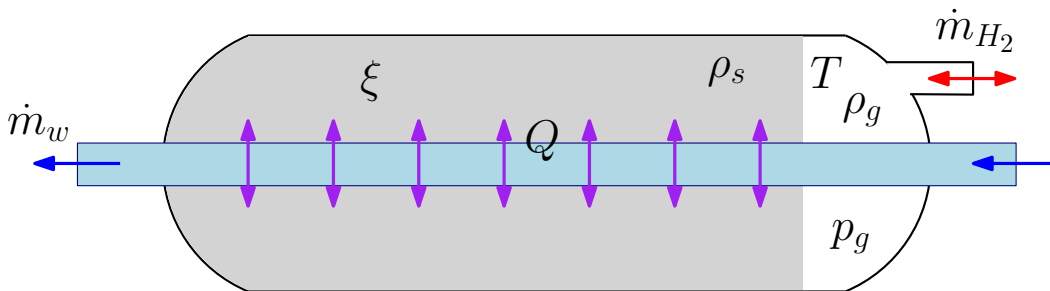


FIGURE 3.2 – Modèle synoptique

L'expression décrivant la réaction chimique qui a lieu entre l'alliage métallique et l'hydrogène gazeux est décrite comme suit [57] :



où M représente l'alliage métallique, MH_x est l'hydrure qui lui correspond et x est la relation entre l'hydrogène et le métal. Enfin, Q est la chaleur de la réaction.

Pour simplifier l'étude du modèle, en raison de la complexité du processus, les hypothèses suivantes ont été formulées :

- La phase gazeuse se comporte comme un gaz thermodynamiquement idéal.
- La phase solide est isotrope.
- Il existe un équilibre thermique entre le gaz et les particules solides.

Par application de la loi de conservation de la masse, il est possible de déterminer l'évolution temporelle de la masse volumique d'hydrogène dans l'alliage et sa variation dans le temps par l'équation suivante :

$$\left(\frac{V_{tank}}{V_{MH}} - 1 + \xi \right) \frac{d\rho_g}{dt} = k_r \pm \frac{\dot{m}_{H_2out}}{V_{MH}} \quad (3.2)$$

où V_{tank} et V_{MH} sont respectivement le volume du réservoir et de l'hydrure métallique ; ξ est la porosité ; ρ la masse volumique ; k_r la cinétique de la réaction et \dot{m}_{H_2out} le débit d'hydrogène entrant ou sortant.

De même, le bilan massique de l'alliage métallique peut être exprimé comme suit :

$$(1 - \xi) \frac{d\rho_s}{dt} = k_r \quad (3.3)$$

La quantité d'hydrogène absorbée/désorbée par rapport au temps et du volume est directement corrélée à la vitesse de réaction. La cinétique de l'hydrogène peut être exprimée comme suit :

$$k_r = \begin{cases} -C_a * \exp\left(\frac{-E_a}{T_{MH}R}\right) \ln\left(\frac{P_g}{P_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) & si \ P_{eq} < P_g \\ C_d * \exp\left(\frac{-E_d}{T_{MH}R}\right) \left(\frac{P_g - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_0) & si \ P_{eq} \geq P_g \end{cases} \quad (3.4)$$

où C est la constante de réaction ; E l'énergie d'activation ; T_{MH} la température de l'hydrure ; R la constante universelle des gaz ; P_{eq} et P_g la pression d'équilibre et la pression des gaz respectivement ; et ρ_0 , ρ_s et ρ_{ss} les masse volumique initiale, solide et de saturation.

En supposant que le gaz est idéal, la pression d'hydrogène à l'intérieur du réservoir est :

$$P_g = \frac{R\rho_g T_{MH}}{M_{H_2}} \quad (3.5)$$

L'équation de Vant Hoff permet d'exprimer la pression d'équilibre du réservoir en fonction de la température et des valeurs d'enthalpie et d'entropie [139] :

$$\ln \left(\frac{P_{eq}}{P_0} \right) = \frac{\Delta H}{T_{MH}R} + \frac{-\Delta S}{T_{MH}} \quad (3.6)$$

où P_0 est la pression initiale; ΔH est la variation d'enthalpie et ΔS est la variation d'entropie.

On peut également calculer P_{eq} en fonction du rapport hydrogène atomique/métal (H/M) et de la température de l'hydrure.

$$P_{eq} = \sum_{i=0}^9 \delta_i * \left(\frac{H}{M} \right)^i * \exp \left[\frac{-|\Delta H|}{R} \left(\frac{1}{T_{MH}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.7)$$

où (H/M) est le rapport hydrogène atomique/métal; δ_i les coefficients du polynôme et T_{ref} la température de référence à laquelle les coefficients du polynôme ont été déterminés par l'ajustement des valeurs expérimentales.

La capacité de stockage gravimétrique est un paramètre permettant de déterminer le rapport en pourcentage entre la masse d'hydrogène stocké dans le métal et la masse de l'hydrure intermétallique récepteur.

$$\left(\frac{H}{M} \right) = 2 \frac{(\rho_s - \rho_0)M_M}{\rho_0 M_{H_2}} = \frac{wt\% M_M}{M_{H_2}(100 - wt\%)} \quad (3.8)$$

où M_M est la masse molaire de l'alliage; M_{H_2} est la masse molaire de l'hydrogène et $wt\%$ est la capacité gravimétrique en pourcentage.

Du point de vue technique et de la gestion de l'hydrogène, la capacité de stockage gravimétrique est très importante, c'est pourquoi elle peut être exprimée comme suit :

$$wt\% = 100 \frac{m_{H_2}}{m_M + m_{H_2}} \quad (3.9)$$

où m_M est la masse de l'alliage; m_{H_2} est la masse de l'hydrogène

En raison de l'équilibre thermodynamique rapide entre les phases gazeuse et solide dans le réservoir d'hydrure, l'équation de l'énergie dans l'hydrure peut être exprimée comme une seule variable de température.

$$(\xi \rho_g C_{p_g} + (1 - \xi) \rho_s C_{p_s}) \frac{dT_{MH}}{dt} = Q + k_r \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \quad (3.10)$$

où C_{p_g} est la capacité thermique du gaz; C_{p_s} est la capacité thermique du solide; et Q est la chaleur de réaction.

Le premier terme de la partie droite de l'équation 3.10 représente la quantité de chaleur fournie par le circuit de transfert de chaleur pour chauffer l'hydrure et le ramener à sa température d'équilibre. Alors que le second terme reflète la chaleur de réaction, produite pendant l'absorption et requise pendant la désorption.

En effectuant le bilan thermique présenté dans les deux équations suivantes, il est possible de calculer le flux thermique global échangé entre l'hydrure et le circuit de transfert de chaleur via la surface d'échange.

$$dQ = K_u dS(T - T_{MH}) = -\dot{m}_w C p_w dT \quad (3.11)$$

$$Q' = \frac{\dot{m}_w C p_w}{V_{MH}} (T_{w_{in}} - T_{MH}) (1 - e^{-\frac{H \pi D L}{\dot{m}_w C p_w}}) \quad (3.12)$$

où K_u est le coefficient de transfert de chaleur ; $C p_w$ est la capacité thermique de l'eau ; \dot{m}_w est le débit d'eau ; D et L sont le diamètre extérieur et la longueur de l'échangeur de chaleur interne.

3.2.3 Fonction d'évaluation

L'équation 3.13 est utilisée pour évaluer l'impact des paramètres à estimer sur le comportement du modèle. En d'autres termes, la réponse du modèle (ψ_{model}) lorsqu'il est alimenté par ces paramètres aléatoires est comparée aux résultats expérimentaux (ψ_{exp}) obtenus lors de la caractérisation effectuée au Chapitre 2.

$$f_{obj} = \min \left(\frac{|\psi_{exp} - \psi_{model}|}{\psi_{exp}} \right) \quad (3.13)$$

Si le critère d'arrêt n'est pas satisfait, la population est mise à jour en utilisant l'une des méthodes présentées dans la sous-section suivante. La procédure est répétée jusqu'à ce qu'une ou plusieurs conditions d'arrêt soient remplies. La condition d'arrêt peut être dynamique ou statique. Par exemple, une condition d'arrêt statique peut permettre à un algorithme d'effectuer un nombre défini d'itérations. Les critères d'arrêt dynamiques consistent à répéter la procédure jusqu'à ce que la valeur des résultats soit contenue dans un certain pourcentage défini. Il est également possible d'utiliser une combinaison des deux critères d'arrêt. Pour le cas particulier de ce travail, le critère d'arrêt est statique après une série d'itérations fixes.

3.2.4 Algorithmes pour actualiser les paramètres

La mise à jour des paramètres à chaque itération est fondamentale pour leur estimation, c'est pourquoi trois algorithmes d'optimisation stochastique sont proposés. D'itération en itération, la valeur des paramètres est optimisée. L'optimisation peut être définie comme le processus de sélection de l'alternative la plus appropriée parmi un ensemble d'options. Un bref descriptif des trois algorithmes utilisés dans le cadre de ce travail est abordé dans la section suivante [133], [134].

A- Optimisation par essais de particules (PSO)

Ce concept a été suggéré pour la première fois par Kennedy et Eberhart en 1995 [140]. Sa logique est basée sur le comportement social et coopératif de différentes espèces animales. Il s'agit d'une population (essaim) de solutions aléatoires possibles ou probables à l'intérieur d'une frontière, appelées particules. Ces particules se déplacent dans le domaine de recherche à une vitesse donnée, à la recherche de la solution la plus appropriée ou la plus convenable [141], [142].

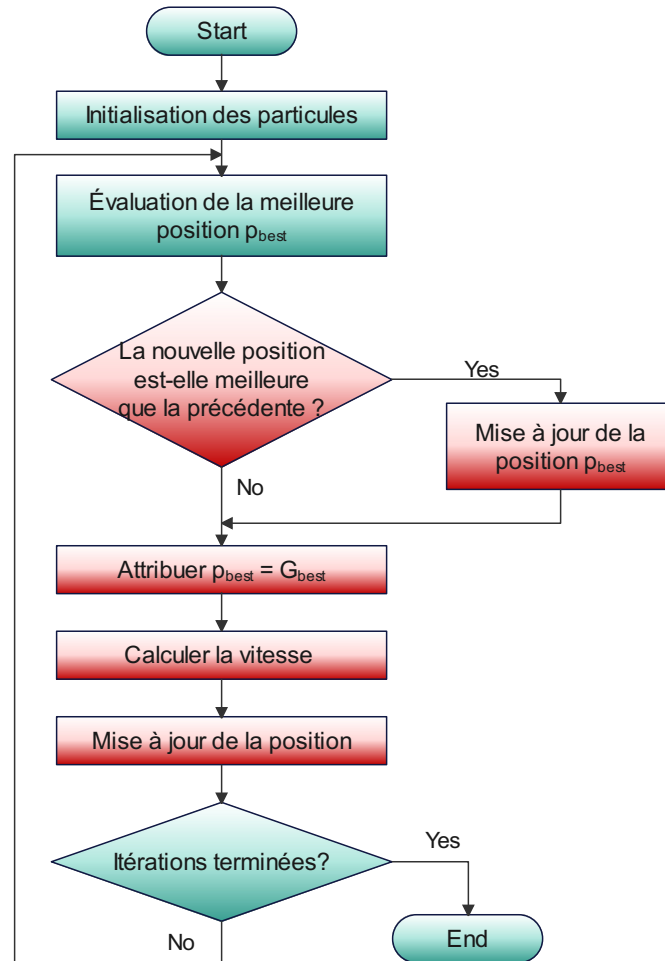


FIGURE 3.3 – Organigramme de l'algorithme PSO

La Figure 3.3 présente le diagramme de flux. Au début de l'algorithme, les particules composant l'essaim sont évaluées pour établir leur valeur. Les positions de chaque particule sont distinguées comme une meilleure position personnelle (p_{Best}). Une fois que chaque particule a sa meilleure position, elles sont comparées entre elles pour définir la meilleure position globale (g_{Best}) [143], [144]. Une fois celle-ci déterminée, chaque particule ajuste sa position dans l'espace de recherche en fonction de sa propre expérience de déplacement et de celle de ses pairs [145], [146].

À chaque itération, le processus est répété, en évaluant une nouvelle valeur de vitesse pour chaque particule individuelle sur la base de sa vitesse actuelle et de la distance relative à la nouvelle meilleure position globale. La vitesse actualisée est ensuite utilisée pour déterminer la position ultérieure de la particule dans la zone de recherche. Cette procédure est exécutée plusieurs fois ou jusqu'à ce qu'une erreur minimale soit atteinte [145], [147], [148].

B- Algorithme génétique (GA)

Il a été proposé en 1960 par Holland et décrit plus en détail par Goldberg. Il s'agit d'une technique de recherche aléatoire qui résout des problèmes en imitant les processus observés dans la nature évolutive. Elle est basée sur la survie naturelle de l'évolution et la reproduction de l'adaptation [149].

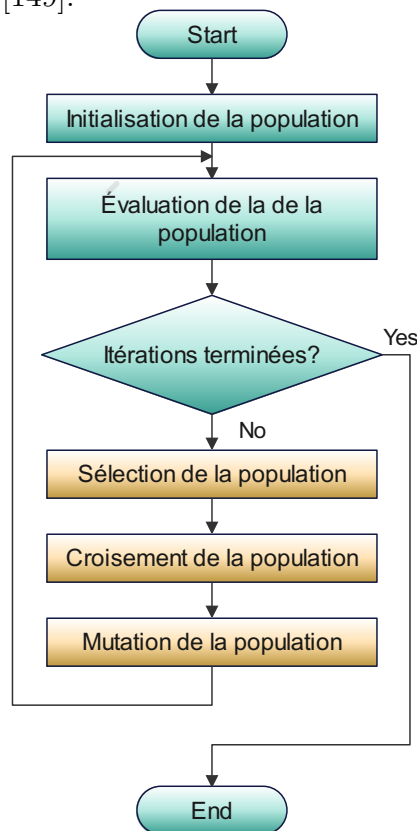


FIGURE 3.4 – Organigramme de l'algorithme GA

La figure 3.4 présente le diagramme de flux. Une population de solutions candidates évolue, généralement codée sous la forme d'une chaîne binaire appelée chromosome. L'aptitude des chromosomes individuels est ensuite évaluée à l'aide d'une fonction de performance spécifique [150]. Une fois l'évaluation terminée, des paires des meilleurs chromosomes sont sélectionnées au hasard pour effectuer des opérations génétiques telles que le croisement ou la mutation, qui reproduisent les comportements de la nature. S'il apparaît

que les nouveaux chromosomes générés sont plus forts par rapport aux chromosomes plus faibles de la génération précédente, une substitution se produit. Cette séquence évolutive se poursuit jusqu'à ce que la condition d'arrêt soit atteinte [151], [152].

C- Évolution différentielle (DE)

Cette technique est sans doute l'une des plus nouvelles dans le domaine du calcul évolutif, du fait que quelques individus aléatoires sont extraits de la population de solutions et manipulés géométriquement, en évitant les mutations destructives. La modification dans le DE est effectuée par des combinaisons d'individus, au lieu des changements de gènes qui sont effectués dans le GA [153], [154].

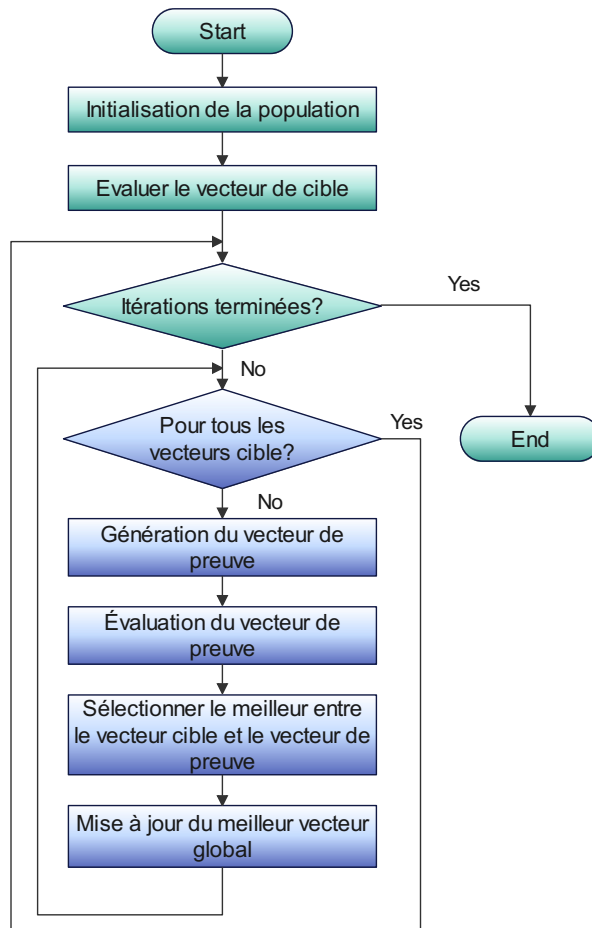


FIGURE 3.5 – Organigramme de l'algorithme DE

La Figure 3.5 présente le diagramme de flux. Une population initiale (P) est construite dans laquelle les particules sont désignées au hasard. La population est testée par la fonction objectif et un vecteur de solutions possibles $f_{obj}(P)$ est généré. Ensuite, un nouveau vecteur donneur est généré par mutation et croisement de certaines particules de la population (U). Après l'évaluation du vecteur donneur avec la fonction objectif $f_{obj}(U)$.

La comparaison entre les deux vecteurs de solution ($f_{obj}(P)$ et $f_{obj}(U)$) est effectuée, où la valeur de solution la plus faible de chaque particule devient le nouveau membre de l'itération suivante de la population (P) [155]. Certaines particules de la population nouvellement produite produisent occasionnellement un élément de la matrice qui n'est pas physiquement réalisable, et nécessite un processus d'ajustement [156]. Storn et Prince [157] expliquent en détail les procédures impliquées dans chaque étape de cet algorithme [158].

3.3 Validation de la méthode proposée

Pour mettre en évidence et pour étudier la dégradation des propriétés physique du réservoir d'hydrogène à hydrure métallique, le modèle du réservoir développer dans le cadre de cette thèse à été validé expérimentalement sur le réservoir intégré au véhicule Mobypost depuis 2014 (Figure 3.6(a) et 3.6(b)) [159], [160]. Pendant cette période, ce réservoir a été utilisé pendant plusieurs centaines d'heures et plusieurs cycles de charge/décharge, ce qui a affecté ses performances. Pour évaluer le degré de dégradation du réservoir, une caractérisation du réservoir selon la méthode proposée au Chapitre 2 a été effectuée sur le réservoir récupéré du véhicule (c'est-à-dire le réservoir dégradé). Les données du nouveau réservoir (c'est-à-dire le réservoir sain) sont disponibles dans notre laboratoire depuis la mise en service des véhicules Mobypost il y a quelques années [161], [162].



(a)

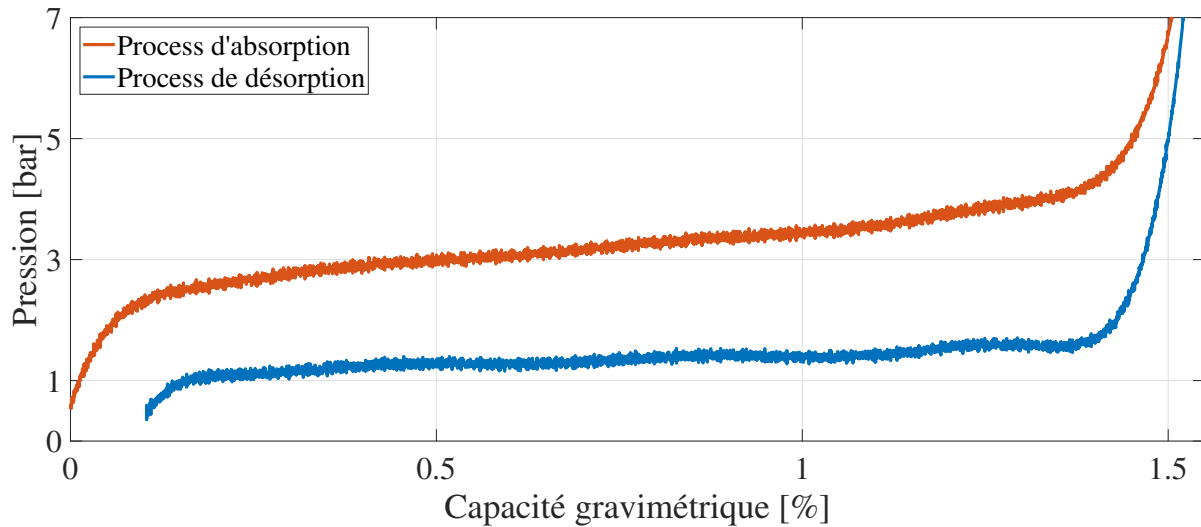


(b)

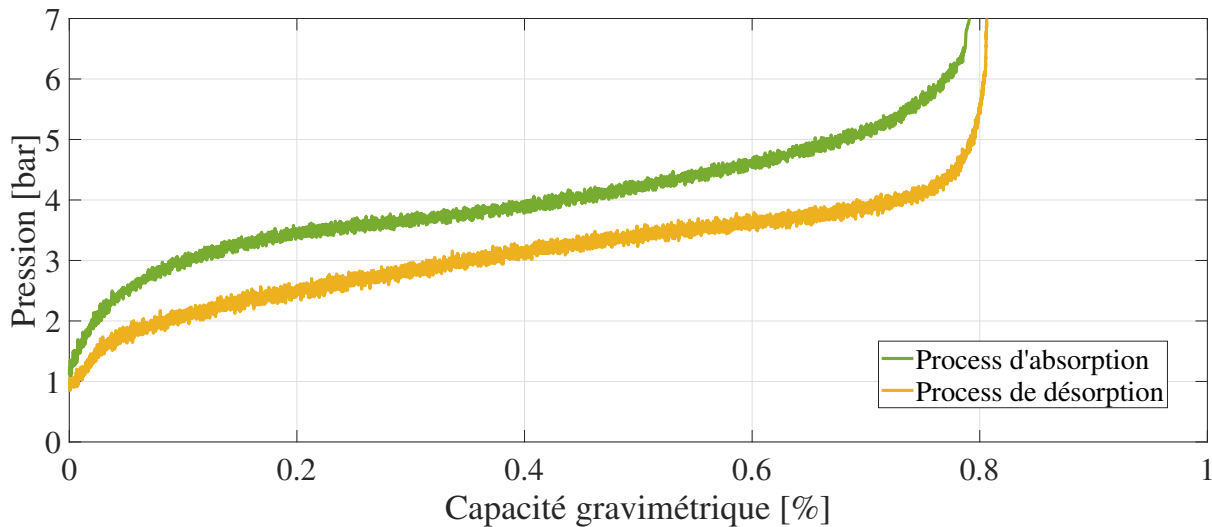
FIGURE 3.6 – (a) Réservoir d'hydrure métallique étudié ; (b) Véhicule Mobypost [159]

3.3.1 Résultats expérimentaux de la caractérisation du réservoir

L'hydrogène fourni/extrait pendant les deux états étudiés (sain, dégradé) a un débit constant de 4 [NL/min], à une pression de 7 [bar] et une pureté de 99,99[%]. Les Figures 3.7(a) et 3.7(b) présentent les valeurs expérimentales de la pression en fonction de la concentration à une température de 21 [°C], pour un réservoir d'hydrure métallique à l'état sain et dégradé.



(a) Réservoir sain [97]



(b) Réservoir dégradé

FIGURE 3.7 – Pression en fonction de la concentration (PCT) à une température de 21 [°C]

Une comparaison qualitative de la courbe de pression par rapport à la concentration

de la Figure 3.7(b) avec la courbe de la Figure 3.7(a) montre une perte de capacité de stockage réversible de l'hydrogène, une augmentation considérable de la pente du plateau et une réduction de l'hystérésis entre la courbe d'absorption et de désorption. Un plateau unique et plat est souhaitable, car il permet la libération complète de l'hydrogène lorsque le système est maintenu à pression et température constantes. Au contraire, si le plateau est incliné ou fractionné, la pression doit être réduite pour extraire tout l'hydrogène pour une température fixe ou, par analogie, à pression constante, la température doit être augmentée, ce qui, en pratique, a un impact négatif.

En exécutant la même analyse que dans le Chapitre 2 et en appliquant les équations de 2.3 à 2.8 il a été déterminé que la pression d'équilibre pour le processus d'absorption est de 3,06 [bar], tandis que pour le processus de désorption une pression d'équilibre de 1,47 [bar] est établie, ce qui donne une valeur de 0,75 comme hystérésis, avec une température moyenne du réservoir de 21 [°C]. L'hydrogène stocké était de 177 [g], soit une capacité gravimétrique de 1,52[%].

Une analyse similaire à celle de l'état sain est effectuée pour l'état dégradé, où une quantité d'hydrogène stocké de 92 [g] est déterminée, ce qui donne une capacité gravimétrique de 0,8 [%]. La pression d'équilibre pour le processus d'absorption est de 3,77 [bar], tandis que pour le processus de désorption, la pression d'équilibre est de 2,26 [bar], et une hystérésis minimale de 0,51 [bar] est établie ; la température moyenne du réservoir est de 21 [°C]. Afin de regrouper tous les résultats obtenus et de faciliter l'évaluation, le Tableau 3.1 est présenté, où un résumé des paramètres dans chaque état étudié est donné.

Paramètre	État sain	État dégradé	Variation [%]	Unité
Pabs	3.06	3.77	23.2	[bar]
Pdes	1.47	2.26	53.7	[bar]
Hystérésis	0.75	0.51	-32	
Température	21	21	0	[°C]
Capacité gravimétrique	1.52	0.81	-47.4	[%]

TABLE 3.1 – Valeurs quantitatives obtenues à partir des Figures 3.7(a) et 3.7(b)

En comparant les valeurs obtenues sur le réservoir à l'état sain (deuxième colonne du Tableau 3.1) avec celles présentées dans la littérature scientifique, il est possible de signaler que l'alliage à l'intérieur du réservoir est du $LaNi_5$, qui fait partie du type AB_5 . Cet archétype de composé, capable de contenir jusqu'à 6 atomes de H par u.f. (unité de forme), présente une cinétique de réaction rapide et une enthalpie de 30,8 [kJ/mol] [163].

Il est possible de conclure que, quantitativement et qualitativement, une variation de la pression d'équilibre, de la capacité de stockage gravimétrique et de l'hystérésis est observée entre les deux états différents d'un même réservoir d'hydrure métallique. Il est

souhaitable de connaître l'état de certains paramètres intrinsèques du réservoir et d'observer s'ils présentent également des variations. Il est donc nécessaire d'estimer les paramètres intrinsèques de l'hydrure métallique dans les deux états sans connaître la composition de l'alliage.

3.3.2 Sélection d'algorithme

La sélection de la méthode de mise à jour des paramètres (algorithme) en fonction du cas d'étude est cruciale car elle permet d'obtenir un résultat plus précis en un temps de simulation plus court. Pour cette raison, afin de comparer les algorithmes, il a été décidé de choisir comme entrée unique la pression du processus d'absorption lorsque le réservoir est dans un état sain (Figure 3.7(a)).

Les paramètres intrinsèques qui ont été décidés à déterminer comprennent la porosité (ξ), car elle reflète le nombre de sites interstitiels par rapport au volume total du réservoir, ce qui peut affecter la cinétique de la réaction. La variation d'enthalpie (ΔH) désigne la quantité de chaleur qui doit être fournie pour que la réaction ait lieu, c'est aussi un indicateur de la stabilité de l'hydrure. La constante de vitesse de réaction (C_a) influence le temps nécessaire à la réalisation du processus d'absorption. La masse volumique de saturation (ρ_{ss}) est directement liée à la quantité d'hydrogène stocké et affecte également la cinétique de la réaction. Enfin, il est proposé d'analyser l'énergie d'activation (E_a), qui établit la valeur énergétique nécessaire pour établir la transition d'un état à un autre dans une réaction.

Après avoir défini les variables à estimer, comme il s'agit de méthodes d'optimisation stochastiques, c'est-à-dire dans lesquelles la population initiale ne peut être anticipée, le spectre des valeurs possibles que peut prendre chaque individu de la population est très large, aussi, pour accélérer la vitesse de convergence et le taux d'optimisation, la gamme des paramètres de recherche est réduite et présentée dans la deuxième colonne du tableau suivant :

Paramètre	Range	PSO	GA	DE	Unité
ξ	[0.2, 0.7]	0.5020	0.5019	0.5030	
C_a	[55, 65]	58.855	58.576	58.692	[1/s]
E_a	[20, 22]	21.144	21.132	21.151	[kJ/mol]
ρ_{ss}	[8400, 8600]	8475	8479	8474	[kg/m ³]
ΔH	[25800, 35800]	30974	30901	31039	[kJ/mol]
Erreur relative	[0, 2.5]	1.852	1.831	2.096	[%]

TABLE 3.2 – Valeurs optimales pour les paramètres physiques analysés

Les résultats obtenus en appliquant la méthodologie proposée, avec les trois algorithmes d'optimisation stochastique mentionnés précédemment, sont présentés dans le Tableau 3.2. Il montre les valeurs prises par les paramètres que nous avons décidé d'analyser, ainsi que les erreurs relatives absolues correspondantes du processus d'estimation.

Afin de vérifier et de valider les résultats des différents paramètres physiques estimés par les différentes méthodes d'optimisation, les valeurs sont appliquées aux équations (3.2 à 3.12) du modèle dynamique, les résultats sont rapportés sur la Figure 3.8, ils sont comparés aux données d'entrée considérées comme une référence.

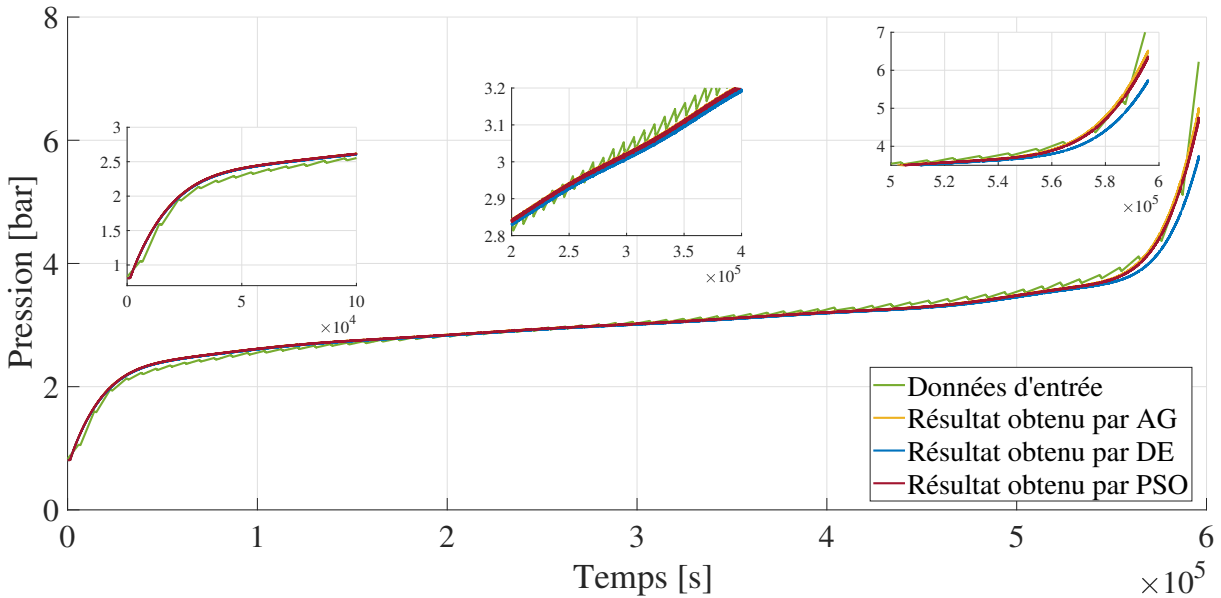


FIGURE 3.8 – Comparaison des résultats obtenus en appliquant les différents algorithmes

Pour déterminer si la méthode a trouvé une solution, la convergence est analysée. Cela se produit lorsque l'on atteint un point où l'on n'attend plus de modifications ou d'améliorations des solutions générées. Il permet de définir la limite d'un processus et peut être un outil d'analyse utile pour évaluer les performances. Il peut également servir d'outil empirique pour explorer la dynamique d'apprentissage d'un algorithme d'optimisation et des algorithmes d'apprentissage automatique entraînés par un algorithme d'optimisation.

Une comparaison entre les meilleures valeurs de chaque itération de toutes les techniques d'optimisation est présentée dans la Figure 3.9, ce qui permet de voir à quel numéro d'itération la meilleure valeur a atteint la limite de référence. En plus de la représentation de la solution, deux paramètres qui doivent être définis initialement sont la taille de la population et le nombre d'itérations maximum. Pour être objectif dans la comparaison, la population de chaque méthode est la même (50 particules), le nombre d'itérations effectuées est identique (20 itérations) et la plage de valeurs possibles que peut prendre chaque paramètre physique est la même.

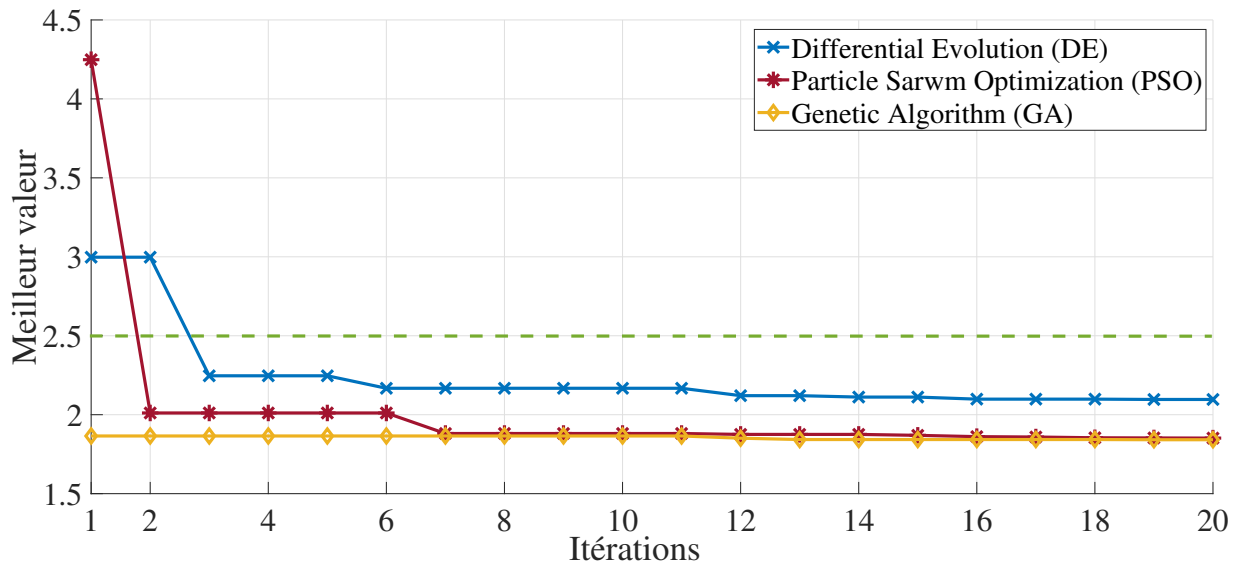


FIGURE 3.9 – Comparaison de la convergence de différents algorithmes

Une série de critères ont été compilés et synthétisés dans le Tableau 3.3 suivant pour évaluer les performances de chaque méthode utilisée dans cette application.

Criteria	PSO	GA	DE
Précision	1.852%	1.831%	2.096%
Vitesse de convergence (Itérations)	7	3	12
Difficulté du code	Moyen	Haut	Moyen
Influence de la meilleure solution sur la population	Haut	Moyen	Faible
Impact de la taille de la population sur la durée de résolution	Linéaire	Exponentiel	Linéaire

TABLE 3.3 – Critères de comparaison entre les algorithmes

3.3.3 Application de l'algorithme sélectionné à la méthode d'estimation des paramètres

L'algorithme sélectionné pour l'estimation des paramètres est PSO, qui a été choisi en tenant compte du nombre d'itérations, de la complexité de l'algorithme, ainsi que de son impact sur les itérations futures. La Figure 3.10 présente le diagramme d'identification utilisé en appliquant la base de données acquise lors des essais de caractérisation, le modèle mathématique et l'algorithme PSO.

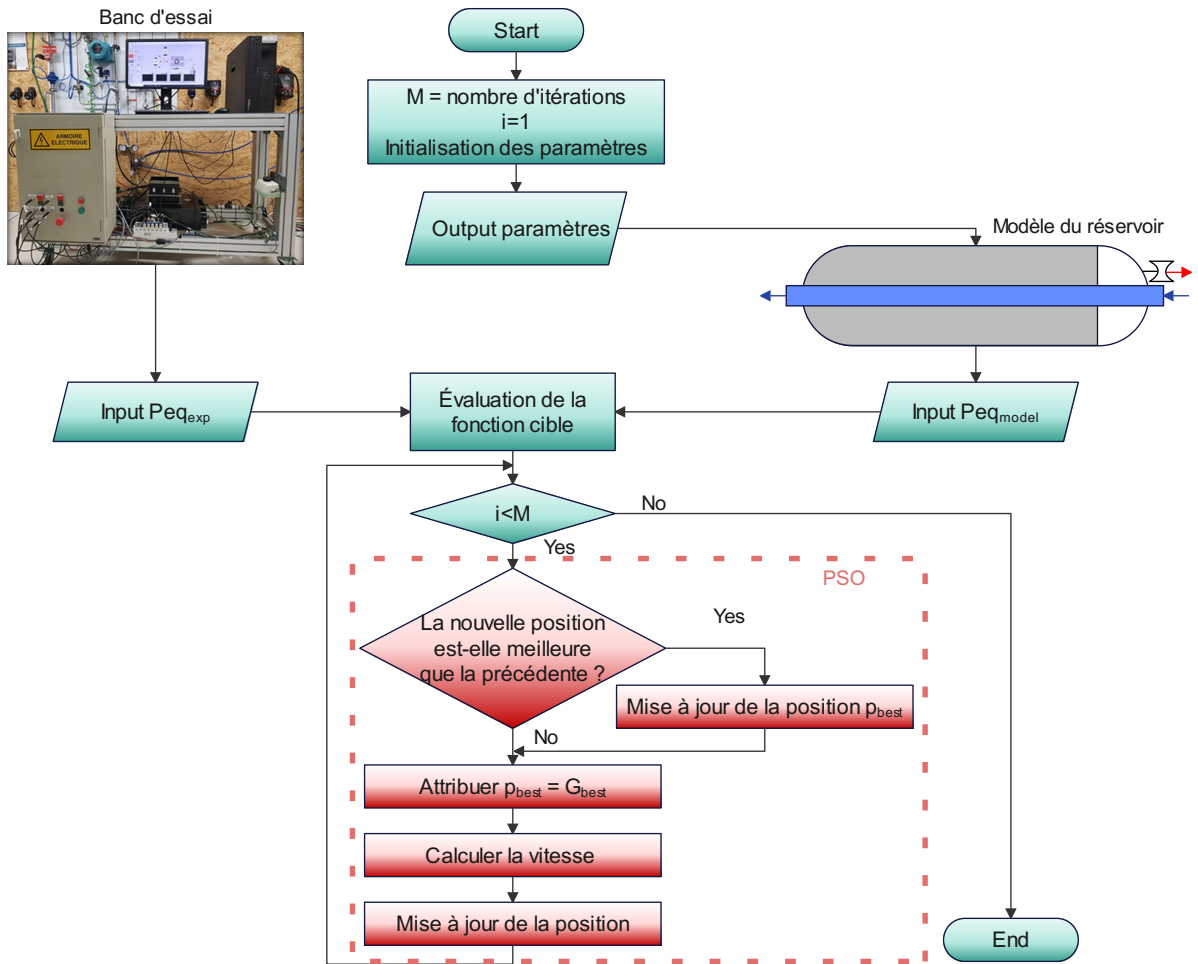


FIGURE 3.10 – Organigramme de la méthode d'identification des paramètres en utilisant PSO

Comme l'étude va maintenant porter sur les deux processus qui se produisent dans un réservoir d'hydrure métallique, c'est-à-dire le stockage ou l'absorption de l'hydrogène et la désorption ou extraction de l'hydrogène. Les paramètres qui ont été décidés à estimer concernent la porosité (ξ), la variation d'enthalpie pour les deux processus (ΔH_{abs} , ΔH_{des}), la constante de vitesse de réaction (C_a , C_d), la masse volumique de saturation (ρ_{ss}), et enfin l'énergie d'activation (E_a , E_d).

La fonction objectif définie pour vérifier la pertinence des paramètres estimés est l'erreur relative absolue entre les résultats de la pression d'équilibre de la simulation du modèle et la pression expérimentale.

$$Objective\ Function : f_{obj} = \min \left(\frac{|Peq_{exp} - Peq_{model}|}{Peq_{exp}} \right) \quad (3.14)$$

La Figure 3.11 illustre le comportement de la méthode d'optimisation, complète ce qui a été expliqué dans la sous-section 3.2.4 et présente les formules avec lesquelles l'optimisation

des particules est effectuée. En mettant à jour la position (Equation (a) de la Figure 3.11) et la vitesse (Equation (b) de la Figure 3.11) à chaque itération [140]. Pour chaque particule de la population M, les informations de position et de vitesse sont mises à jour par itération par rapport à sa propre meilleure solution historique (q_{best}) et à la meilleure valeur globale (σ_{best}) [164].

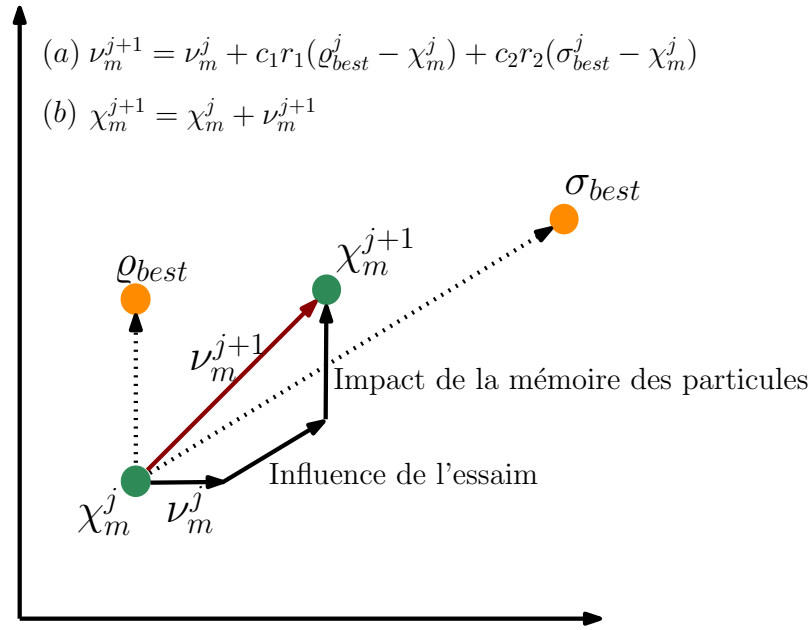


FIGURE 3.11 – Stratégie d'optimisation de l'algorithme PSO

Où χ_m^j est la position initiale de la particule ; χ_m^{j+1} est la nouvelle position ; ν_m^j est la vitesse actuelle de la particule ; ν_m^{j+1} est la vitesse après avoir été influencée par différents aspects (influence des particules et mémoire de l'essaim).

Les étapes permettant de réaliser l'optimisation des valeurs de la population à l'aide de l'algorithme sélectionné (PSO) sont décrites ci-dessous [165] :

Étape 1 : Initialiser la population de façon aléatoire dans un espace de recherche prédéfini. Définir le nombre maximum d'itérations, la taille de la population, les facteurs cognitifs, les facteurs sociaux, les limites de position, et la limite de vitesse maximale.

Étape 2 : Calculer le fitness de chaque particule en utilisant la fonction fitness.

Étape 3 : Comparer la performance de chaque particule avec la meilleure solution historique (q_{best}). Si cette valeur est inférieure, réassignez (q_{best}) ; sinon, aucune modification de (q_{best}) n'est effectuée. Ainsi, son aptitude est comparée à la meilleure solution globale (σ_{best}) en appliquant les mêmes critères.

Étape 4 : Utiliser les équations (a) et (b) pour mettre à jour la position et la vitesse des particules, en s'assurant qu'elles respectent les limites données.

Étape 5 : Vérifier si l'optimum théorique est atteint, puis sortir la valeur, et arrêter l'opération ; sinon, revenir à **Étape 2** jusqu'à ce que la valeur optimale théorique ou le nombre maximum d'itérations soit atteint.

3.3.4 Résultat de l'estimation des paramètres

Le Tableau 3.4 présente les résultats obtenus en appliquant la méthode de la Figure 3.10, en utilisant les données expérimentales présentées dans les Figures 3.7(a) et 3.7(b) pour les états sain et dégradé du même réservoir, dans la plage de recherche que l'on peut voir dans la deuxième colonne.

Paramètres	Plage	État		Variation [%]	Unités
		Sain	Dégradé		
ξ	[0.2, 0.7]	0.5021	0.3553	29.3	-
C_a	[40, 70]	58.020	43.858	24.4	[1/s]
E_a	[20, 22]	20.989	20.681	1.4	[kJ/mol]
C_d	[7, 10]	9.970	7.996	19.8	[1/s]
E_d	[15, 20]	16.510	16.193	1.9	[kJ/mol]
ρ_{ss}	[8400, 8600]	8473	8446	0.31	[kg/m ³]
ΔH_{abs}	[6000, 36000]	-30660	-6753	78.5	[J/mol]
ΔH_{des}	[6000, 36000]	30800	13856	56.4	[J/mol]
Erreur de simulation	<2.5	1.8095	1.503	-	[%]

TABLE 3.4 – Comparaison des paramètres estimés après application du méthode

En examinant les résultats, on remarque une diminution de la porosité (ξ), ce qui implique une expansion du volume de l'alliage à l'intérieur du réservoir. Une réduction de la constante de réaction (C_a, C_d) est observée, ce qui a un impact direct sur le temps de réaction pour les processus d'absorption et de désorption. ΔH_{abs} et ΔH_{des} représentent respectivement la chaleur à évacuer (absorption) ou à fournir (désorption) pendant les réactions. Il est par conséquent attendu que les valeurs soient plus élevées pour le réservoir dégradé que pour le réservoir neuf, comme il a été constaté expérimentalement dans le Chapitre 2. Cependant, les valeurs estimées ne sont pas cohérentes, car elles présentent une diminution, une étude plus approfondie est donc nécessaire pour détecter l'erreur constatée. La masse volumique de saturation (ρ_{ss}) a diminuée car le volume de l'hydrure a augmenté ce qui impacte directement la quantité d'hydrogène absorbée. Enfin, il n'y a pas de variation significative de l'énergie d'activation (E_a, E_d), elle est donc considérée comme constante.

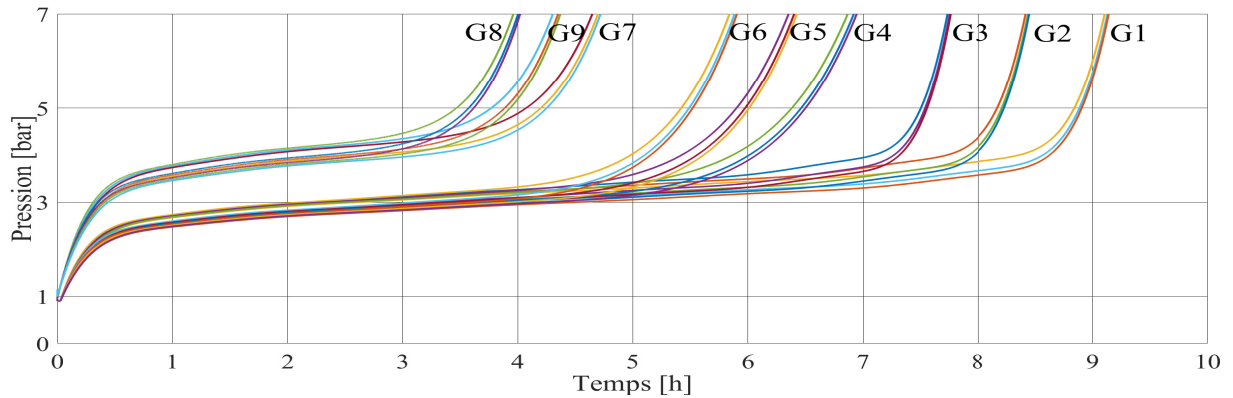
3.4 Sensibilité des performances du réservoir à la variation des paramètres

Afin d'aller au-delà de l'estimation de la variation des paramètres, il est souhaité d'identifier la sensibilité de chacun des paramètres à leur variation, c'est pourquoi en utilisant le modèle proposé, différents scénarios possibles sont étudiés où certains paramètres sont variés et leur impact sur la pression, la température et la capacité gravimétrique est constaté [166], [167]. À cette fin, il a été décidé de prendre en considération les paramètres qui présentent un plus grand changement de l'état sain à l'état dégradé dans le tableau, la porosité (ξ), la variation d'enthalpie (ΔH), et la masse volumique de saturation (ρ_{ss}).

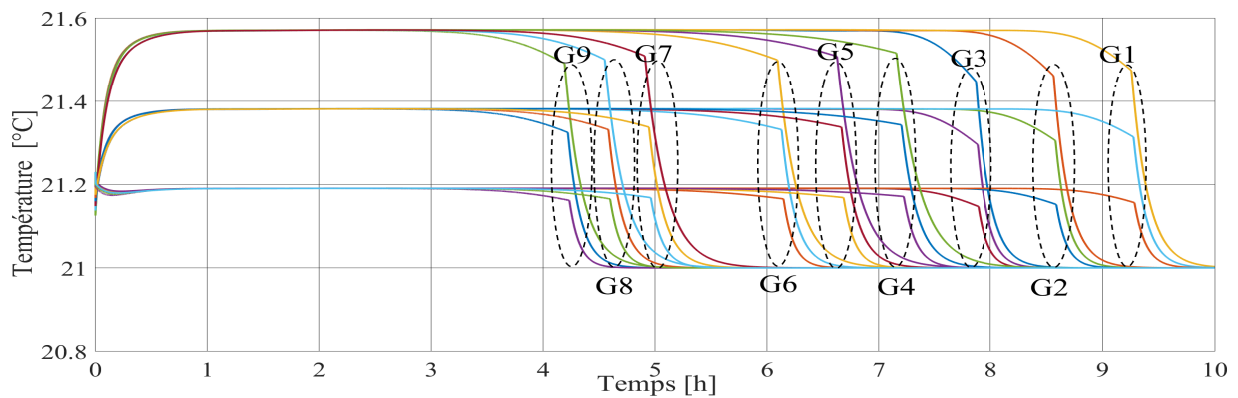
Absorption			Désorption			Groupe	
ρ_{ss} [kg/m^3]	ξ	ΔH [J/mol]	ρ_{ss} [kg/m^3]	ξ	ΔH [J/mol]		
8470	0.45	30000	8470	0.45	30000	G1	
		20000			22000		
		10000			14000		
	0.40	30000		8470	0.40	30000	G2
		20000				22000	
		10000				14000	
	0.35	30000		8470	0.35	30000	G3
		20000				22000	
		10000				14000	
8460	0.45	30000	8460	0.45	30000	G4	
		20000			22000		
		10000			14000		
	0.40	30000		8460	0.40	30000	G5
		20000				22000	
		10000				14000	
	0.35	30000		8460	0.35	30000	G6
		20000				22000	
		10000				14000	
8450	0.45	30000	8450	0.45	30000	G7	
		20000			22000		
		10000			14000		
	0.40	30000		8450	0.40	30000	G8
		20000				22000	
		10000				14000	
	0.35	30000		8450	0.35	30000	G9
		20000				22000	
		10000				14000	

TABLE 3.5 – Combinaisons possibles pour la variation des paramètres

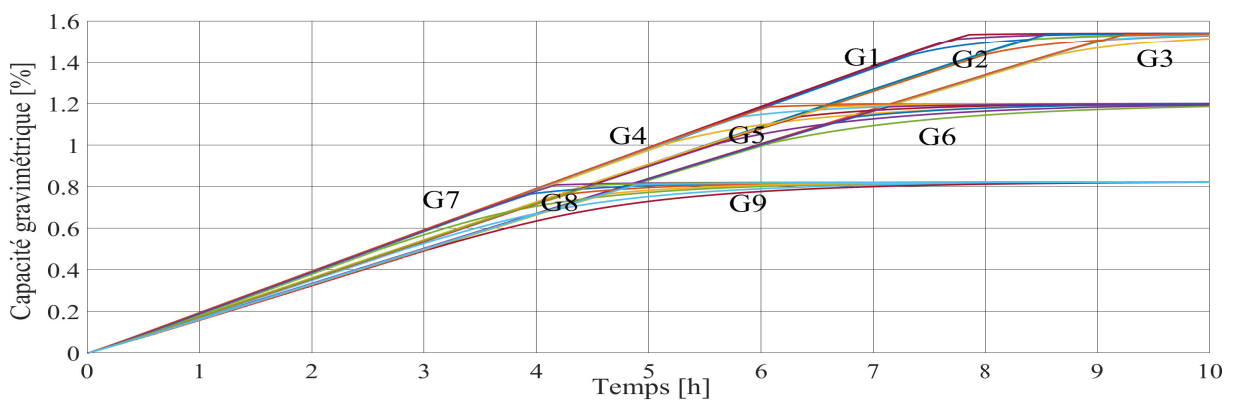
Les simulations des différentes combinaisons proposées dans le tableau 3.5 sont présentées dans les Figures 3.12 et 3.13. Il est important de noter que le débit d'hydrogène fourni/extrait pendant la simulation est le même que celui présenté dans la sous-section 3.3.1, soit 4 [Nl/min] à une pression de 7 [bar] pour l'absorption et à la pression ambiante pour la désorption.



(a) Pression en fonction du temps

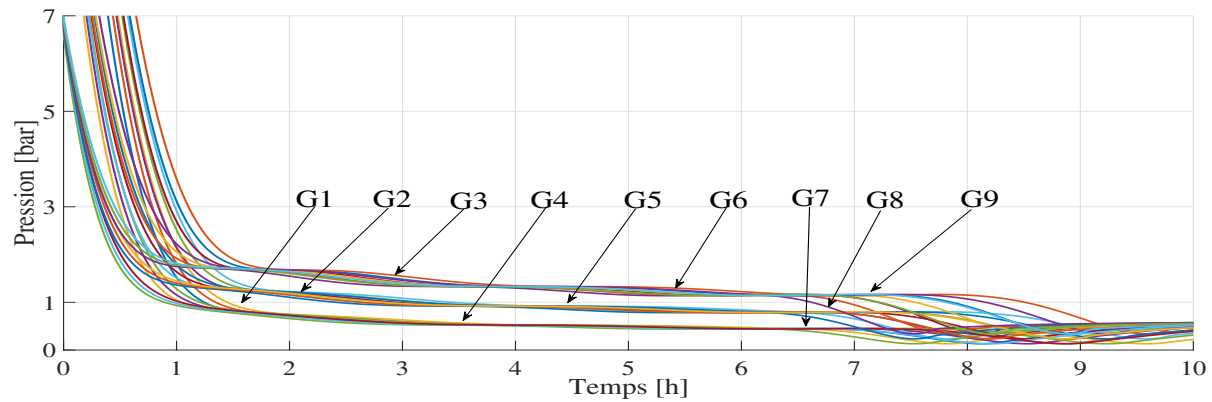


(b) Température en fonction du temps

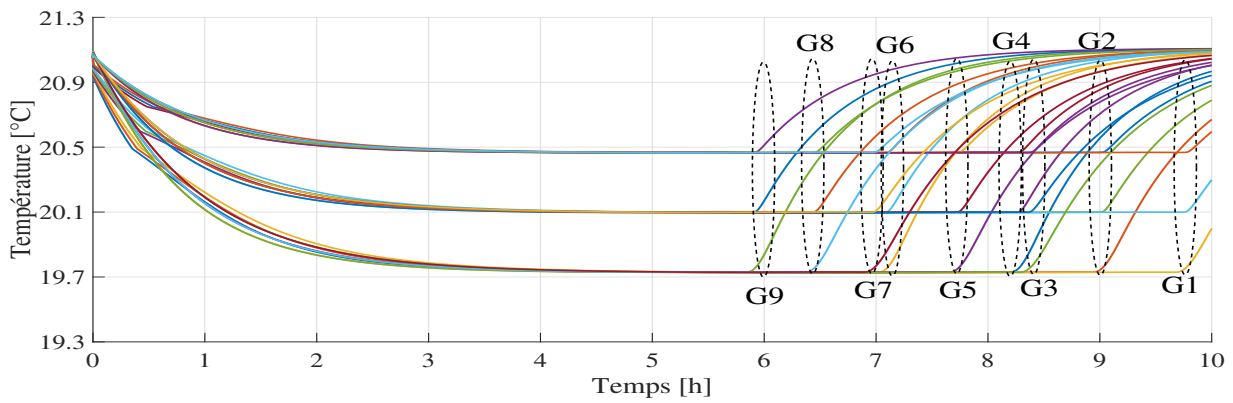


(c) Capacité gravimétrique en fonction du temps

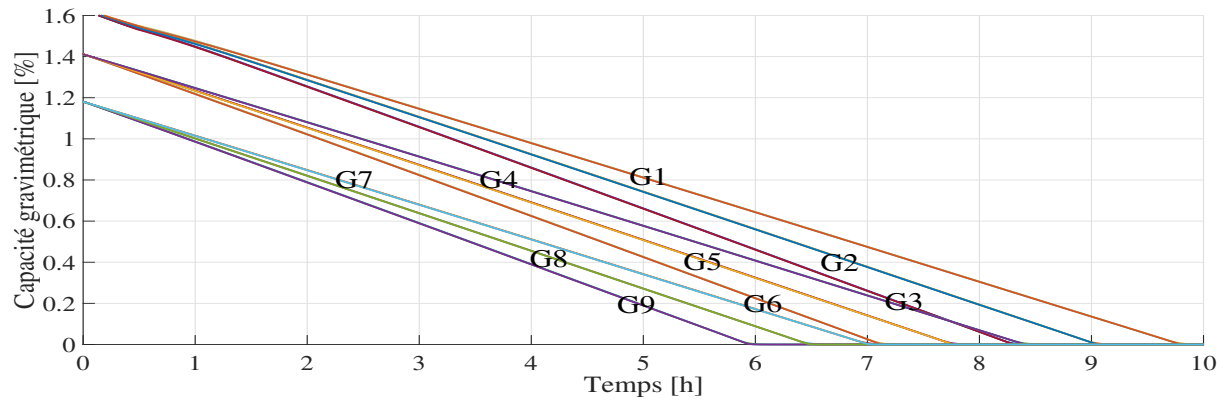
FIGURE 3.12 – Process d'absorption



(a) Pression en fonction du temps



(b) Température en fonction du temps



(c) Capacité gravimétrique en fonction du temps

FIGURE 3.13 – Process de désorption

En examinant l'impact de la variation d'enthalpie dans les différents graphiques, on constate que la pression augmente lorsque la variation d'enthalpie (ΔH_{abs} , ΔH_{des}) diminue; il est également possible d'observer que la température du réservoir est plus faible lorsque la valeur d'enthalpie est plus faible en valeur absolue. Une réduction de la variation

d'enthalpie se traduit au niveau du système par la nécessité de fournir une plus grande quantité de chaleur pour assurer la réaction, ce qui implique une plus grande consommation d'énergie. D'autre part, il est observé que la réduction de la masse volumique de saturation (ρ_{ss}) de l'hydrure métallique se traduit par une capacité gravimétrique inférieure, ce qui se traduit par une quantité inférieure d'hydrogène stocké ou fourni.

En analysant la porosité (ξ), sachant que le volume du dépôt est constant et invariable, lorsque la porosité est élevée, le processus d'absorption ou de désorption se termine plus rapidement, ce qui signifie que leur cinétique de réaction est rapide. En revanche, lorsque le métal présente une faible porosité, les processus sont ralentis, ce qui entraîne une cinétique plus lente.

Les résultats de ces simulations montrent une forte corrélation entre, tout d'abord, les performances du réservoir étudié, au niveau de la capacité gravimétrique et de la cinétique de chargement/déchargement de l'hydrogène, et, ensuite, trois paramètres physiques du modèle de réservoir, à savoir la masse volumique de saturation (ρ_{ss}), la porosité (ξ), et la variation d'enthalpie (ΔH_{abs} , ΔH_{des}).

3.5 Les causes de la dégradation

Un chapitre traitant de la dégradation de la performance d'un réservoir à hydrure métallique pour le stockage de l'hydrogène ne pouvait pas ignorer les causes de la dégradation de l'hydrure, mais la connaissance des matériaux, de leurs propriétés et de leurs comportements dépasse le domaine de recherche de cette thèse. C'est pourquoi il a été décidé de présenter un certain nombre de phénomènes étudiés par la communauté scientifique susceptibles d'expliquer la variation des paramètres physiques et la dégradation de la capacité de l'alliage [168].

Une explication probable de la dégradation est l'effet de l'expansion et de la contraction du réseau cristallin de l'alliage dû à l'entrée et à la sortie de l'hydrogène dans chaque cycle, produisant des contraintes importantes qui endommagent les grains cristallins [115]. D'un point de vue macroscopique, les déformations et la distorsion du réseau sont directement liées à la pulvérisation du volume de l'alliage, ce qui ajoute à la dureté élevée du $LaNi_5$ et à la faible plasticité [136], [169]. Le désordre résultant de la structure cristalline due à l'échange d'atomes de lanthane avec le nickel conduit à la séparation de microphases à la surface et au réarrangement de l'alliage [170], [171].

D'autre part, Cohen et al. ont signalé que la perte de capacité était fortement accélérée à des températures élevées [172]. Il a été démontré que 1000 cycles isothermes à 80 [°C] réduisaient significativement la capacité. Il a également été observé que la perte de capacité après 3300 cycles à 20 [°C] dans 99,99% de gaz pur H_2 était minimale [173].

Une troisième explication réside dans les impuretés, qui accélèrent la perte de capacité [174], [116]. Il a été observé que la combinaison d'impuretés et de températures élevées accélère encore la dégradation [172,173]. Cette explication est exclue pour l'étude présentée dans ce chapitre, car la pureté de l'hydrogène utilisé était de 99,99%.

Le dernier phénomène a été largement étudié, les effets des cycles prolongés d'ab-

sorption et de désorption de $LaNi_5$ pouvant conduire à la décomposition en hydrures plus stables. $LaNi_5H_6$ devrait être le produit final de l'hydrogénation, cependant sa relative instabilité engendrerait une décomposition formant LaH_2 d'une part et Ni d'autre part [173], [175], [176], [174], [177].

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode d'identification basée sur des algorithmes d'optimisation stochastique a été proposée pour la détermination des paramètres d'un réservoir d'hydrure commercial à l'aide d'un modèle mathématique. Ce modèle mathématique décrit les phénomènes de transfert de masse et d'énergie pendant les processus d'absorption et de désorption, sur la base de paramètres physiques inconnus tels que la porosité, les constantes de réaction, les variations d'enthalpie, la masse volumique de saturation et les énergies d'activation.

Une série de comparaisons de performances a été effectuée entre les trois algorithmes d'optimisation évolutionnaire, à savoir les algorithmes GA, PSO et DE. Une distinction a été faite entre les mécanismes que chaque algorithme possède pour produire une nouvelle population de solutions en perturbant les solutions de la population précédente.

Il est observé que la méthode GA obtient de meilleurs résultats en raison de sa plus grande précision que la méthode DE et de son temps d'exécution plus court que les méthodes PSO et DE. Les performances de PSO sont également remarquables, puisque la précision obtenue est semblable à celle de GA. En revanche, la méthode DE reste intéressante en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de sa faible sensibilité aux conditions initiales.

Pour la validation expérimentale de la méthode présentée, elle a été appliquée à l'étude de l'effet des cycles de charge/décharge sur les performances d'un système de stockage d'hydrogène à hydrure métallique alimentant un véhicule électrique hybride à pile à combustible. L'identification de ces paramètres a été réalisée en mettant en œuvre l'un des algorithmes proposés précédemment (PSO), combiné à une série de résultats expérimentaux sur le réservoir d'hydrure métallique. Le modèle proposé a donné une erreur relative maximale par rapport aux mesures expérimentales de moins de 2%.

L'analyse qualitative et quantitative des résultats expérimentaux réalisés sur le réservoir d'hydrure métallique à l'état sain et dégradé a révélé une forte corrélation entre la capacité gravimétrique et la cinétique de charge/décharge de l'hydrogène du réservoir et trois paramètres physiques du modèle de réservoir, à savoir la masse volumique de saturation (ρ_{ss}), la constante de porosité (ξ) et l'enthalpie (ΔH_{abs} , ΔH_{des}). Une étude de simulation a été réalisée en utilisant 27 combinaisons différentes de ces paramètres afin de montrer les variations de pression, de température et de capacité gravimétrique du réservoir lorsqu'il est soumis aux processus d'absorption et de désorption. Les résultats obtenus confirment la corrélation révélée ci-dessus et démontrent qu'il est possible de prédire les dégradations des réservoirs en développant des lois de variation des paramètres physiques du modèle de réservoir en fonction des conditions réelles d'utilisation.

Chapitre 4

PEMFC et la cogénération à deux étapes de son cycle de vie

Sommaire

4.1	Introduction	82
4.2	Composants d'une pile à combustible	83
4.2.1	Plaque bipolaire	83
4.2.2	Couche de diffusion	85
4.2.3	Couche catalytique	85
4.2.4	Membrane	86
4.3	Électrochimie	87
4.3.1	Polarisation d'activation	89
4.3.2	Polarisation résistive	89
4.3.3	Polarisation de concentration	90
4.3.4	Tension réelle	91
4.3.5	Puissance produite	92
4.3.6	Efficacité	94
4.4	Chaleur générée	94
4.5	Banc d'essai	96
4.5.1	Circuit électrique	97
4.5.2	Circuit des réactifs	97
4.5.3	Circuit de contrôle thermique	99
4.5.4	Systèmes de sécurité	100
4.6	Résultats expérimentaux	100
4.6.1	Conditions de fonctionnement	104
4.7	Perte de rendement électrique due à la dégradation	106
4.8	Conclusion	110

4.1 Introduction

Ce chapitre se concentre sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Les avantages de ces derniers pour la mise en œuvre dans les applications automobiles et portables sont son adaptabilité, sa densité de puissance élevée, sa faible température de fonctionnement et son temps de réponse rapide [178]. Elles se caractérisent par l'utilisation de membranes polymères perméables aux protons (généralement du Nafion) qui séparent l'anode de la cathode. elles ont un rendement électrique d'environ 40-60%. Le reste de l'énergie fournie par l'hydrogène est sous forme de chaleur. Si les deux types d'énergie sont exploités, il est possible de parler d'un système de cogénération [179]. Cette perspective est extrêmement prometteuse car elle permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre, de diminuer les coûts de production et de diversifier la palette énergétique. En combinant les deux types d'énergie générées, il est possible d'atteindre une utilisation maximale de plus de 80 % de l'énergie disponible de l'hydrogène [180].

Elle est alimentée en hydrogène gazeux à l'anode et en oxygène pur ou présent dans l'air ambiant à la cathode [181]. La Figure 4.1 montre schématiquement les différents éléments d'une cellule de PEMFC. Sa composition consiste en une feuille d'électrolyte, deux électrodes (anode et cathode), un catalyseur, des plaques bipolaires et des couches de diffusion de gaz. Le rôle et le fonctionnement de chacun de ces éléments seront abordés tout au long de ce chapitre.

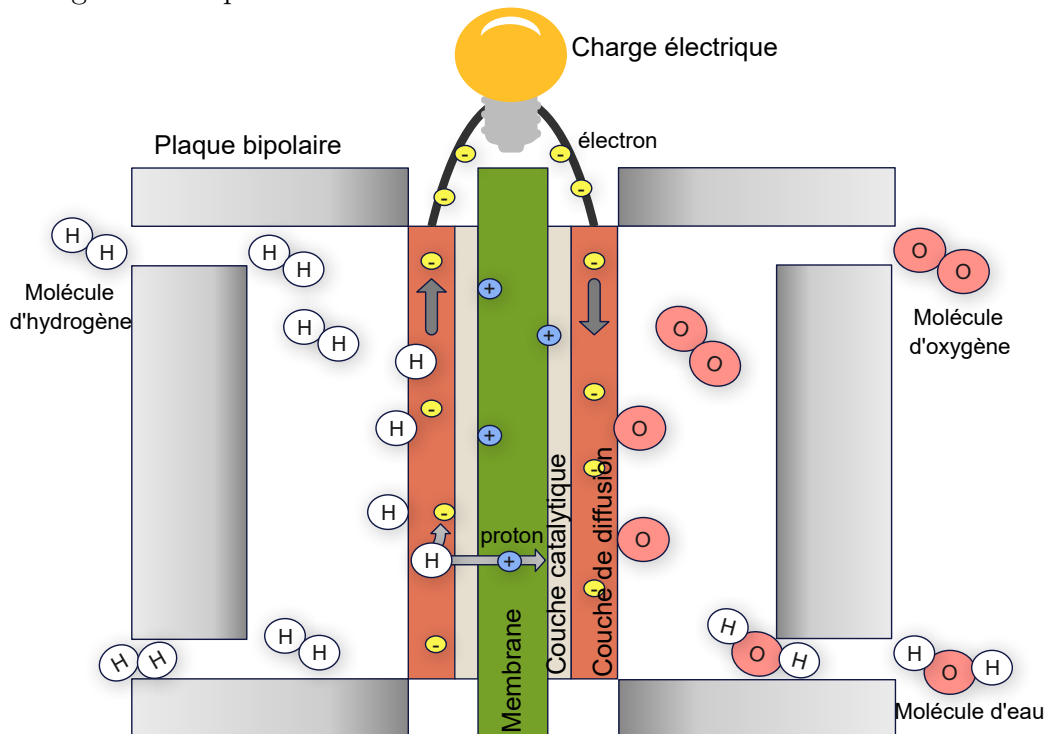


FIGURE 4.1 – Schéma représentatif d'une cellule

Son fonctionnement dépend de la présence d'une membrane séparatrice et du cata-

lyseur, qui est généralement une poudre de platine. Le platine recouvre les côtés de la plaque et est placé entre la membrane échangeuse de protons et la plaque de diffusion. Une fois que l'hydrogène (carburant) est fourni à l'anode de la cellule et l'oxygène à la cathode [182], ils sont distribués sur toute la surface active par des canaux dans la plaque bipolaire. Une fois que les gaz réactif (H_2 et O_2) ont traversé la couche de diffusion, ils rencontrent le catalyseur. La fonction du platine (catalyseur) est de diviser la molécule H_2 (qui est l'atome le plus simple composé d'un seul proton et d'électrons) et de la décomposer en ions proton chargés positivement (H^+) et en électrons chargés négativement (e^-). Ce phénomène se produit du côté de l'anode et est connu sous le nom d'oxydation du combustible. Si l'oxygène (O_2) et l'hydrogène sont mélangés directement, les produits seront de l'eau et de la chaleur, car cette réaction est exothermique [183].

Le séparateur à membrane permet le passage des protons mais pas des électrons qui sont alors forcés de passer par les collecteurs de courant, ce qui produit un courant électrique continu qui peut être extrait de la cellule. De l'autre côté de la membrane (c'est-à-dire du côté de la cathode), le catalyseur combine les ions H^+ de l'électrolyte avec l'oxygène de l'air et les électrons du circuit externe pour produire de l'eau (H_2O). Les réactions chimiques qui représentent le phénomène qui se produit sont les suivantes :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Réaction globale :

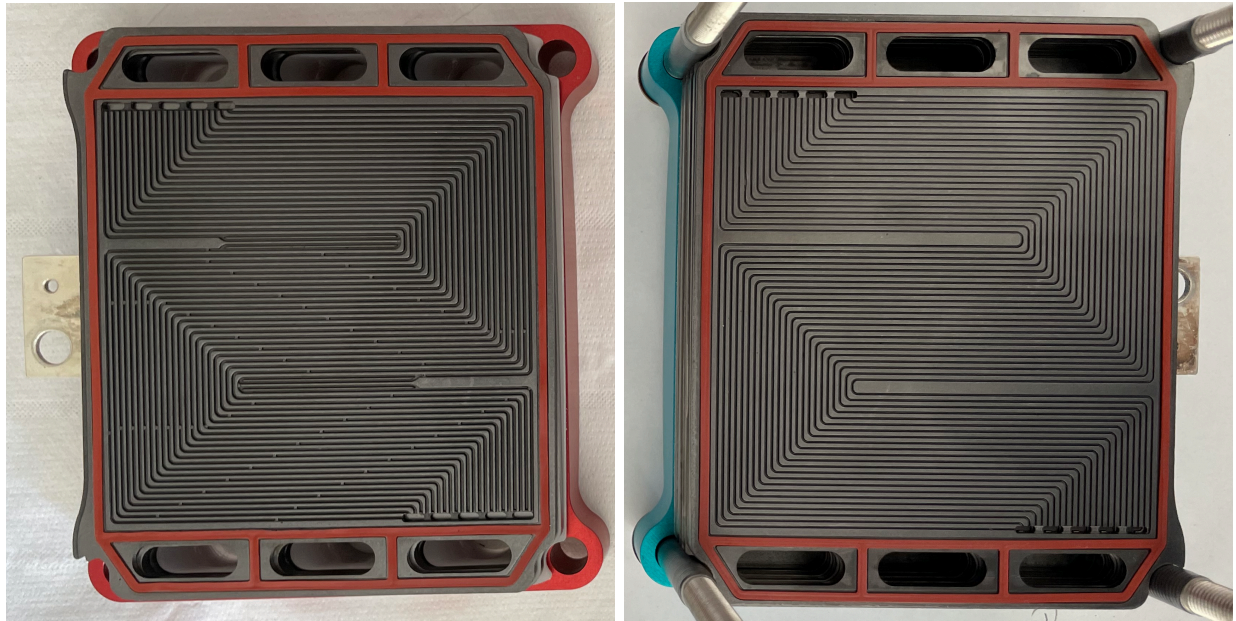


4.2 Composants d'une pile à combustible

Chaque cellule d'une pile à combustible est composée d'une série de couches. Dans cette section, la présentation de chacune d'entre elles, va permettre d'expliquer brièvement leurs implications respectives dans le fonctionnement de la pile à combustible [184].

4.2.1 Plaque bipolaire

En analysant les extrémités, le premier composant à trouver est les plaques bipolaires (Figure 4.2). Ils doivent être fabriqués dans un matériau léger, solide, conducteur d'électrons et étanche aux gaz, avec la difficulté supplémentaire d'empêcher les fuites d'hydrogène. Les matériaux les plus courants qui répondent à toutes ces exigences sont le graphite et certains métaux. Ils ont deux fonctions, la diffusion des gaz et la transmission des électrons hors de la cellule [185].



(a) Côté anodique

(b) Côté cathodique

FIGURE 4.2 – Plaques bipolaires (source : FCLab)

Le côté de la plaque bipolaire qui se trouve à côté de la couche de diffusion du gaz est équipé de canaux sur sa surface. Cela permet au gaz réactif d'être transporté sur toute la surface de la couche de diffusion correspondante. Leur conception, leur largeur et leur profondeur ont un effet important sur la répartition uniforme des gaz à la surface de la membrane, ainsi que sur l'alimentation et l'évacuation de l'eau dans tout le dispositif [186]. Deuxièmement, ils servent de collecteurs de courant. Les électrons produits lors de l'étape d'oxydation de l'hydrogène doivent être conduits à travers l'anode, la couche de diffusion des gaz (GDL) et la plaque bipolaire, se déplacer le long du circuit externe et réintégrer la cellule à travers la plaque bipolaire de la cathode [187].

La configuration des conduits joue un rôle important en termes de perte de charge, de vitesse maximale des conduits, de surface de contact entre la plaque bipolaire et le GDL pour faciliter l'évacuation des électrons, etc. Dans le cas de la plaque bipolaire à canaux parallèles, elle présente des avantages tels qu'une faible perte de charge et l'inconvénient que la distribution du flux n'est pas très homogène, ce qui rend difficile l'évacuation de l'eau. Dans la configuration en serpentin, les effets sont inversés, avec une très bonne répartition du débit (facilitant l'évacuation de l'eau) mais avec une forte perte de charge. Pour combiner les effets positifs du parallèle et du serpentin, il est courant d'utiliser des plaques bipolaires en parallèle avec plusieurs canaux dans le serpentin [188].

4.2.2 Couche de diffusion

Une couche de matériau poreux placée entre la plaque bipolaire et les électrodes (Figure 4.3). Sa principale fonction est de délivrer les réactifs aux électrodes de manière aussi uniforme que possible, en veillant à ce que tous les réactifs atteignent les électrodes au bon rythme et sans obstruction. Dans le cas de la GDL cathodique, elle est aussi généralement traitée avec un matériau hydrophobe (généralement du PTFE) pour faciliter l'élimination de l'eau liquide générée par la réaction [189]. Une autre propriété importante que doit posséder le GDL est qu'il doit être un bon conducteur électrique. Un inconvénient qui sera discuté plus tard est la perte de pression due au phénomène de diffusion [190].



FIGURE 4.3 – Couche de diffusion (source : FCLab)

4.2.3 Couche catalytique

La réaction qui se produit entre l'hydrogène et l'oxygène est très lente, et le processus doit être accéléré pour que le dispositif fonctionne et produise de l'énergie électrique. En fait, pour qu'une molécule d'hydrogène atteigne l'anode et se dissocie en ions et en électrons, ce n'est ni immédiat ni trivial, car il faut surmonter une énergie d'activation qui doit être considérablement inférieure à l'énergie libérée dans la réaction pour qu'elle se produise à une vitesse suffisamment rapide. Pour résoudre cette difficulté technique, il existe deux possibilités, l'utilisation de catalyseurs ou l'augmentation de la température. Cependant, une seule solution est applicable aux cellules PEM, car l'augmentation de la

température n'est pas une option, principalement en raison des problèmes de gestion de l'eau dans la membrane électrolyte à des températures supérieures à 80 [°C] [191].

Il est également important de noter que le fonctionnement des PEM est largement limité par la lenteur de la réaction de réduction de l' O_2 , qui est 100 fois plus lente que la réaction d'oxydation de l' H_2 . Ce dernier point est un facteur clé dans la fabrication et la conception des piles à combustible, car il est nécessaire de minimiser la quantité de catalyseur, en raison de son coût élevé, sans compromettre le bon fonctionnement du dispositif [192].

4.2.4 Membrane

Sa fonction est de fournir une barrière aux gaz réactifs et aux charges négatives (e^-) et, en même temps, de faciliter le passage des ions positifs (H^+). D'une épaisseur habituelle de 75 à 150 microns, son nom commercial est Nafion, un dérivé du Téflon (polytétrafluoroéthylène ou PTFE) [193]. Polymère résistant aux attaques chimiques et hautement hydrophobe (Figure 4.4). Cette propriété est à la base de son utilisation dans la construction d'électrolytes de piles à combustible pour éliminer l'eau obtenue lors de l'oxydation de l'hydrogène, évitant ainsi l'inondation par l'hydrogène [194].

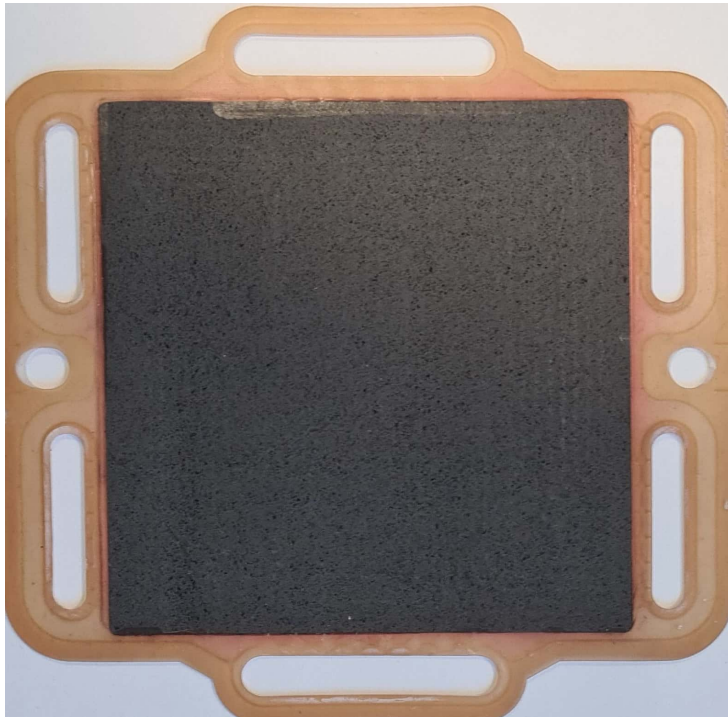


FIGURE 4.4 – Couche de diffusion, catalyseur et membrane ensemble (source : FCLab)

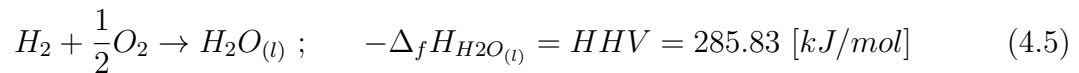
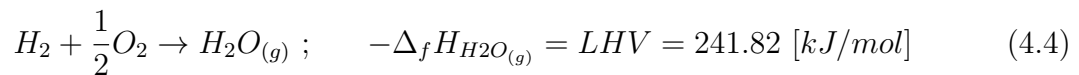
Pour le correct déroulement de la pile à combustible PEM, la membrane doit être maintenue hydratée à tout moment, de même que pour le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif, elle doit être maintenue humide à tout moment, afin que l'eau soit

absorbée par la membrane de sorte que, en raison de la structure chimique du Nafion, les ions négatifs soient retenus à l'intérieur, tandis que seuls les ions positifs contenus dans la membrane sont mobiles et libres de transporter une charge positive de l'anode à la cathode [195], [196]. Si la membrane se déshydrate, la conductivité des protons diminue, ce qui affecte considérablement les performances de la pile à combustible. Cependant, une hydratation excessive peut entraîner la formation de flaques d'eau au niveau de l'électrode cathodique, empêchant l'oxygène d'atteindre le catalyseur (empêchant la réaction catalytique). En raison de l'équilibre complexe et nécessaire requis dans la membrane pour maintenir une bonne performance dans la pile à combustible PEM, la gestion de l'eau dans la pile à combustible PEM est l'un des phénomènes les plus analysés par les chercheurs aujourd'hui [197], [198].

Autrement dit, le Nafion est un matériau présentant une grande résistance mécanique et chimique, capable d'absorber de grandes quantités d'eau, ce qui permet aux protons de le traverser avec un certain degré de liberté. Cependant, la conductivité ionique du nafion augmente avec l'humidité relative, mais pas avec la température, car il est incapable de retenir l'eau à des températures supérieures à 80 [°C]. Pour cette raison, le nafion possède une résistance mécanique et chimique élevée. Ce dernier point est un facteur clé dans la conception des piles à combustible PEM [199].

4.3 Électrochimie

L'énergie chimique libérée par la pile à combustible peut se déterminer à partir de la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), qui correspond à la différence existant entre l'énergie libre de Gibbs des produits et des réactifs [200]. L'énergie libre de Gibbs est utilisée pour représenter l'énergie disponible pour effectuer un travail externe. Pour la pile à combustible hydrogène/oxygène, la réaction chimique de base est la suivante :



L'enthalpie de réaction (ΔH) est égale à l'enthalpie de formation de l'eau. Le contenu énergétique de tout combustible est appelé pouvoir calorifique. Le pouvoir calorifique de l'hydrogène est égal à la valeur absolue de l'enthalpie de réaction. Comme le produit est fabriqué en phase gazeuse ou liquide, on distingue le pouvoir calorifique inférieur (LHV) et le pouvoir calorifique supérieur (HHV) de l'hydrogène [201].

La force électromotrice (thermodynamique) (EMF) ou la tension de cellule ouverte réversible (E^o) de tout dispositif électrochimique est définie comme la division entre l'énergie libre de Gibbs (ΔG), la quantité d'électrons échangés (n) et la constante de Faraday (F), comme le montre l'expression suivante :

$$E^o = \frac{\Delta G}{nF} \quad (4.6)$$

Si l'équation 4.6 est appliquée avec les valeurs de la variation de l'énergie libre de Gibbs pour la formation d'eau gazeuse et liquide qui sont respectivement de $-228.57 [kJ/mol]$ et $-237.13 [kJ/mol]$ [202]. Les tensions théoriques maximales qui peuvent être obtenues à partir de la réaction électrochimique sont :

$$E_g^o = \frac{\Delta_f G_{H_2O(g)}}{2F} = 1.184 [V] ; \quad E_l^o = \frac{\Delta_f G_{H_2O(l)}}{2F} = 1.229 [V] \quad (4.7)$$

Du point de vue de l'efficacité de la réaction, il est intéressant de préciser deux autres tensions pour simplifier les calculs. Si toute l'énergie chimique de l'hydrogène (c'est-à-dire son pouvoir calorifique) était convertie en énergie électrique, les tensions équivalentes suivantes seraient obtenues :

$$E_{LHV}^o = \frac{LHV}{nF} = 1.253 [V] ; \quad E_{HHV}^o = \frac{HHV}{nF} = 1.481 [V] \quad (4.8)$$

Lorsque l'on travaille dans des conditions non standard, il existe une équation qui permet de calculer le potentiel théorique (E) d'une réaction électrochimique [203]. En supposant que les gaz sont idéaux, l'équation de Nernst peut être exprimée en fonction des pressions partielles de chacun des gaz impliqués dans la réaction électrochimique de la pile à combustible.

$$E = E^o + \frac{RT_{pac}}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} * p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (4.9)$$

où R est la constante universelle des gaz ; T_{pac} est la température de la cellule ; p_{H_2} , p_{O_2} et p_{H_2O} sont les pressions partielles de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau respectivement.

D'après l'équation ci-dessus, une augmentation de la pression des éléments en réaction augmentera le potentiel de la pile à combustible. Par ailleurs, si de l'air atmosphérique est utilisé à la place de l'oxygène pur à la cathode, sa pression partielle sera proportionnelle à sa concentration et le potentiel de la pile deviendra plus faible [201]. Cependant, si l'on néglige les variations d'enthalpie et d'entropie décrites ci-dessus, l'erreur commise en dessous de $100 [^{\circ}C]$ est négligeable. Ainsi, l'équation du potentiel d'une pile PEM prend la forme suivante :

$$E = 1.229 - 0.85 * 10^{-3}(T_{pac} - 298.15) + 4.3085 * 10^{-5}T_{pac} [\ln(p_{H_2}) + 1/2\ln(p_{O_2})] \quad (4.10)$$

Si une pile à combustible est alimentée en gaz réactifs et que le circuit électrique externe est ouvert, aucune circulation de courant électrique n'est observée. Il est possible de penser que lorsque le circuit est ouvert, la tension entre les deux bornes du dispositif est égale à la tension théoriquement ($1.15 - 1.23 [V]$) attendue, mais ce qui est réellement obtenu est une tension considérablement inférieure à celle déduite avec l'équation 4.10 ($0.9 - 1.05 [V]$). Ce qui suggère qu'il y a des pertes qui affectent le fonctionnement du dispositif, même lorsqu'aucun courant ne circule dans la charge. De même, une très légère consommation de gaz réactifs peut être observée, même lorsque le circuit électrique est ouvert. Lorsque

le circuit électrique externe est fermé, le potentiel obtenu varie d'une certaine manière, en fonction de la puissance demandée à l'appareil et du courant qu'il génère [204].

En génie électrique, il est courant d'utiliser le terme pertes de tension, mais en électrochimie, le terme polarisations est souvent utilisé. Bien que ces termes aient tous la même signification physique, ils diffèrent par le fait que la polarisation est déclenchée par la réaction elle-même.

4.3.1 Polarisation d'activation

Pour que la réaction électrochimique ait lieu, une certaine différence de tension par rapport à l'équilibre est nécessaire. Cette différence est la perte d'activation, qui est directement liée à la barrière de potentiel que toutes les réactions chimiques doivent surmonter pour démarrer. Plus la densité de courant est élevée, plus les pertes par activation sont faibles. Ces pertes se produisent à la fois à l'anode et à la cathode de la pile, mais la réduction de l'oxygène nécessite des barrières énergétiques plus élevées pour être surmontée et est donc une réaction beaucoup plus lente que l'oxydation de l'hydrogène [205]. En d'autres termes, la densité de courant d'échange à l'anode est beaucoup plus élevée qu'à la cathode, ce qui signifie que la réaction de réduction de l'oxygène est la seule prise en compte pour le calcul de la perte d'activation. De plus, par définition en électrochimie, le potentiel réversible de la réaction d'oxydation de l'hydrogène est nul à toute température, et l'hydrogène est donc utilisé comme électrode de référence. En tenant compte du fait que les pertes sont définies comme la déviation du potentiel de la cellule par rapport au potentiel théorique, la tension de polarisation d'activation est la suivante [206] :

$$v_{active} = a * \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varsigma_1 + \varsigma_2 T_{pac} + \varsigma_3 T_{pac} [\ln(C_{O_2})] + \varsigma_4 T_{pac} [\ln(I)] \quad (4.11)$$

$$C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{5.08 * 10^6 \exp \left(\frac{-498}{T_{pac}} \right)} \quad (4.12)$$

où a et ς_i sont des constantes empiriques ; I_0 la courant de croisement ; C_{O_2} la concentration en oxygène ; et I le courant demandé par la charge.

4.3.2 Polarisation résistive

Le transport de charges est un processus avec pertes. L'explication de ce phénomène est relativement simple, puisqu'il résulte d'imperfections dans les matériaux conducteurs, associées à certaines résistances intrinsèques au flux de charges. Les deux principaux types de charges impliquées dans ce processus sont les électrons et les ions hydrogène, dont le mouvement à travers la pile est directement associé à ce que l'on appelle la polarisation résistive [207]. Ces pertes peuvent être minimisées en utilisant une membrane électrolytique la plus fine possible, des matériaux à haute conductivité et des connexions à faible résistance. L'expression représentant cette perte est la suivante :

$$v_{ohmique} = I * [R_e + R_p] \quad (4.13)$$

$$R_p = \left[\frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{I}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T_{pac}}{303} \right)^2 \left(\frac{I}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[14 - 0.634 - 3 \left(\frac{I}{A} \right) \right] \exp \left(4.18 \left[\frac{T_{pac} - 303}{T_{pac}} \right] \right)} \right] \frac{\iota}{A} \quad (4.14)$$

où R_e est la résistance de l'électrode ; R_p la résistance de la membrane ; ι est l'épaisseur de la membrane ; et A est la surface de la membrane.

Les différences entre la conduction électrique et ionique sont assez remarquables. Dans la conduction électrique, les électrons sont libres de se déplacer sur la longueur et la largeur du conducteur, tandis que les ions se déplacent entre les différents espaces vides de la structure cristallographique, profitant ainsi des défauts structuraux du matériau [208]. Par conséquent, la conductivité électrique d'un matériau est supérieure à sa conductivité ionique. Ainsi, lorsqu'une pile à combustible est correctement construite, le phénomène de polarisation résistive est principalement dominé par la conductivité ionique, qui dépend à son tour de la température et, de la teneur en eau du matériau conducteur.

4.3.3 Polarisation de concentration

Pour produire de l'énergie, une pile doit être alimentée en permanence en réactifs. De même, les produits résultant des réactions chimiques qui se produisent au sein du système doivent être éliminés pour éviter que le système tout entier ne s'effondre. Ce processus d'apport de réactifs et d'élimination de produits est connu sous le nom de transport de masse. Ce processus est associé à des pertes appelées pertes de transport de masse, ou pertes de concentration [209].

Lorsqu'une charge est connectée à une pile à combustible et qu'elle demande beaucoup d'énergie, il est nécessaire de fournir plus de réactifs au générateur pour satisfaire les besoins de la charge. Si, à tout moment, il y a une panne de l'alimentation, le système deviendra instable jusqu'à ce qu'il s'arrête [210]. Par conséquent, la perte peut être définie comme l'incapacité de fournir la puissance nécessaire à une charge, toutes liées à des défaillances possibles des systèmes d'alimentation en hydrogène et oxygène. L'expression mathématique représentant cette perte est :

$$v_{concentration} = \frac{T_{pac}}{2F} \ln \left(\frac{I_{max} - I}{I_{max}} \right) \quad (4.15)$$

où I_{max} est le courant maximal admissible par la cellule, valeur obtenue expérimentalement.

Pour comprendre la raison des pertes de concentration, il est utile de noter que le transport de masse des différentes espèces a lieu différemment dans la couche de diffusion et dans les canaux de la plaque bipolaire. Cette différence est basée sur l'échelle de taille des surfaces impliquées dans les diverses réactions électrochimiques. L'écoulement des gaz

réactifs à l'échelle macroscopique est basé sur le transport convectif, alors qu'à l'échelle microscopique, la diffusion domine [211].

Les forces mécaniques responsables du transport convectif sont celles imposées par l'utilisateur, qui obligent l'hydrogène et l'oxygène à se déplacer sur les plaques bipolaires grâce aux différences de pression. En général, une augmentation de la pression du réactif favorise la distribution du combustible et de l'oxydant et l'élimination des produits, mais peut diminuer les performances globales du système ou compromettre l'intégrité physique des matériaux. En revanche, le transport par diffusion est dû à la consommation propre des deux réactifs. Les variations des gradients de concentration provoquent des changements dans les forces de diffusion responsables du transport [212].

4.3.4 Tension réelle

Après avoir examiné les trois types de polarisation impliqués dans le fonctionnement d'une pile à combustible, il est possible de représenter leur influence en fonction de la densité de courant (Figure 4.5). Au vu de cette représentation, il est possible de constater que la polarisation d'activation a la plus grande influence sur les pertes de puissance pour toute densité de courant donnée [213].

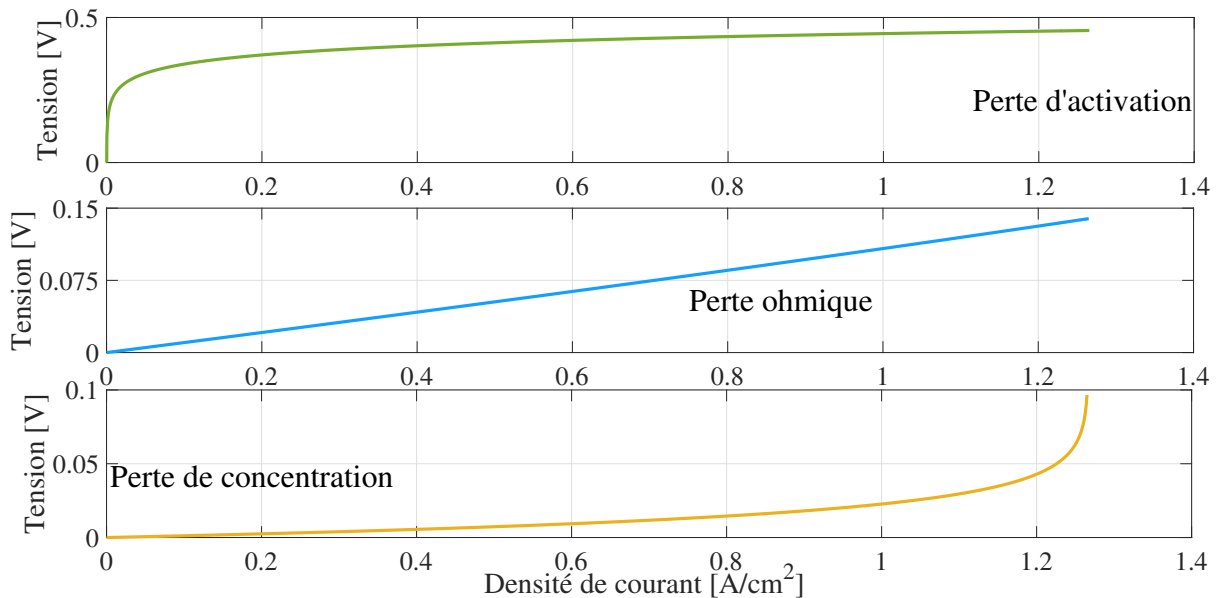


FIGURE 4.5 – Pertes de tension dans une cellule

Comme il a déjà été évoqué, lorsque la pile à combustible est en fonctionnement, la tension réelle est inférieure à la valeur calculée par l'équation 4.10. La différence entre la valeur obtenue par l'équation et la valeur réelle est due aux pertes [214]. L'équation 4.16 reflète la diminution de la tension due aux pertes. La figure 4.6 montre le comportement caractéristique de la tension de la pile en fonction de la densité de courant, qui est égale au courant de la pile I [A] divisé par la surface active de la pile A [cm²].

$$V = E - v_{active} - v_{ohmique} - v_{concentration} \quad (4.16)$$

où V est la tension de la cellule ; E la tension de Nerst ; v_{active} la perte due à l'activation ; $v_{ohmique}$ la perte ohmique ; et $v_{concentration}$ la perte due à la concentration.

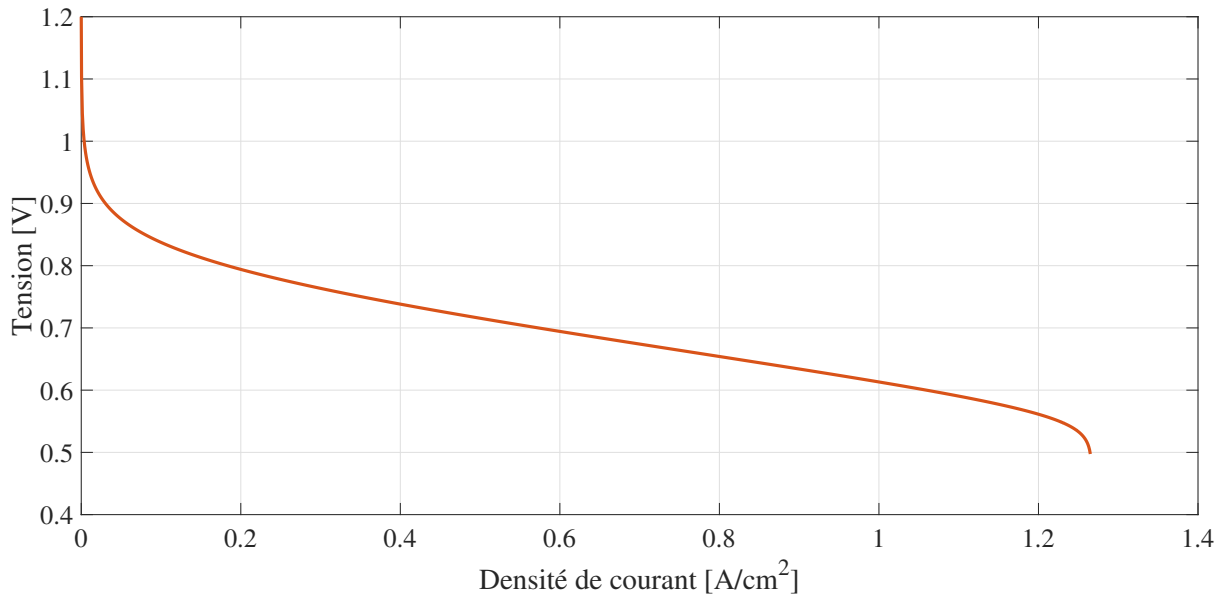


FIGURE 4.6 – Courbe de polarisation d'une cellule à membrane échangeuse de protons

Dans la plupart des cas pratiques, seule la polarisation d'activation de la cathode de la cellule est prise en compte, car la réaction de réduction de l'oxygène est beaucoup plus lente que l'oxydation de l'hydrogène. Une approche similaire peut être envisagée pour les pertes de concentration, car la distribution de la densité de courant des deux côtés de la pile n'est jamais uniforme. Par conséquent, une seule densité de courant limite est considérée pour l'ensemble de la pile de cellules. D'autre part, la plupart des pertes résistives sont dues à la conduction ionique de la membrane polymère, ce qui permet de considérer comme négligeable les résistances du circuit électrique externe et du contact [215].

4.3.5 Puissance produite

Lorsqu'une cellule fonctionne, le fait de lui imposer un courant détermine une tension, qui peut être traduite en une certaine quantité d'énergie électrique que la pile fournit à la charge [216]. Cependant, ce n'est pas la seule source d'énergie de la cellule, car elle fournit également de l'énergie thermique sous forme de chaleur. La Figure 4.7 montre les deux formes d'énergie.

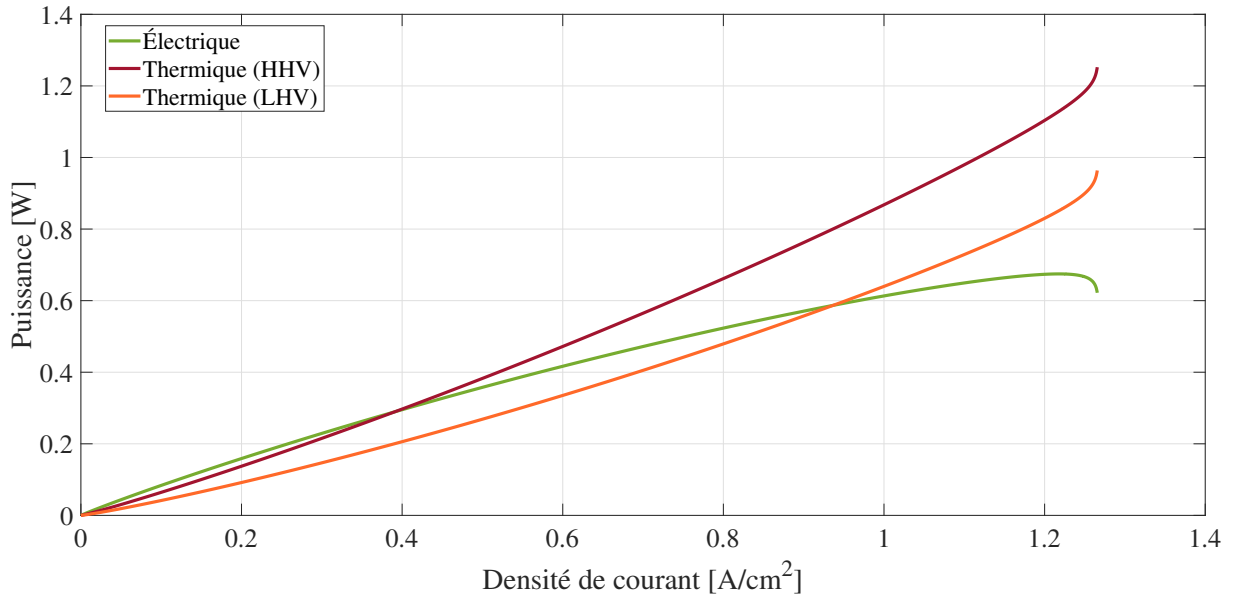


FIGURE 4.7 – Puissance générée dans une cellule

La production de chaleur dans une pile à combustible est directement associée à la perte de tension, et est générée principalement dans la couche du catalyseur, bien que des pertes importantes se produisent également dans la membrane polymère et dans le circuit externe de circulation de l'électricité [87]. En utilisant l'équation du bilan énergétique, on peut faire une bonne estimation de la chaleur générée [217]. En égalisant l'enthalpie des gaz en réaction avec la chaleur et l'électricité produites, on obtient l'expression suivante :

$$P_{H_2} = P_{elec} + P_{ther} \quad (4.17)$$

$$E^o * I * N = V * I * N + P_{ther} \quad (4.18)$$

où P_{H_2} est la puissance du combustible, P_{elec} est la puissance électrique et P_{ther} est la chaleur produite par la réaction. En tenant compte de l'expression ci-dessus, il est possible d'exprimer la chaleur de réaction en fonction de la tension et du courant imposé :

$$P_{ther} = (E^o - V) * I * N \quad (4.19)$$

E^o est connu sous le nom de tension thermoneutre ou tension thermique, qui représente la tension à circuit ouvert d'une pile à combustible en supposant que toute la variation d'enthalpie des réactions est convertie en énergie électrique [218]. V et I sont respectivement la tension de fonctionnement de la cellule et son courant, N est le nombre de cellules. En tenant compte du fait que E^o peut être calculé en fonction du pouvoir calorifique supérieur (HHV) en supposant que l'eau produite est en phase liquide, ou en

fonction du pouvoir calorifique inférieur (LHV) en supposant que l'eau produite est en phase gazeuse. Les valeurs correspondantes sont d'environ 1.481 [v] sur la base du HHV et de 1.253 [V] sur la base du LHV dans des conditions standard (25 [°C], 1 [atm]) [219].

$$P_{ther_{HHV}} = (1.481 - V) * N * I; \quad P_{ther_{LHV}} = (1.253 - V) * N * I \quad (4.20)$$

4.3.6 Efficacité

Le rendement d'une pile à combustible idéale est basé sur l'enthalpie de la formation d'eau liquide à la sortie, et est obtenu par le rapport entre la variation de l'énergie libre de Gibbs et la variation de l'enthalpie [220]. Il est possible de conclure que l'efficacité maximale d'une pile à combustible PEM est de 83% [221].

$$\eta_{PaC} = 100 * \frac{\Delta G}{\Delta H} = 100 * \frac{1.229}{1.481} = 83\% \quad (4.21)$$

Ce rendement maximal couvre à la fois la production d'électricité et de chaleur. Pour les calculer individuellement, il suffit d'utiliser les deux expressions simplifiées suivantes :

$$\eta_{elec} = \frac{P_{elec}}{P_{H_2}} = \frac{V * I * N}{\dot{m}_{H_2} * HHV} \quad (4.22)$$

$$\eta_{therm} = \frac{P_{therm}}{P_{H_2}} = \frac{(1.253 - V) * N * I}{\dot{m}_{H_2} * HHV} \quad (4.23)$$

4.4 Chaleur générée

La production de chaleur dans la cellule n'est pas un processus uniformément réparti dans tout le système, mais se produit dans des zones (comme la cathode principalement) ou des sources ponctuelles le long d'autres composants, comme les processus irréversibles dus aux résistances internes. De plus, il faut tenir compte du fait que l'entrée de réactifs dans la cellule affecte également la température du système. Par conséquent, l'existence de gradients thermiques à l'intérieur de la cellule est l'un des problèmes majeurs pour déterminer la température de fonctionnement optimale [222]. Le pic de température se produit dans la couche catalytique de la cathode en raison de la réaction exothermique de la formation d'eau. Grâce aux phénomènes de transfert de chaleur, l'énergie est transférée

au reste des composants. Bien que les systèmes de refroidissement tentent de maintenir une température uniforme dans l'ensemble de la pile et que les matériaux utilisés favorisent la conduction thermique, il a été constaté qu'il peut y avoir une différence de température entre les deux. différence d'au moins 5 [°C] entre la couche de cathode catalytique et l'extérieur de la plaque bipolaire [223].

La chaleur générée comme sous-produit dans une pile à combustible provient de diverses sources, telles que la chaleur entropique de la réaction, l'irréversibilité des réactions électrochimiques et les résistances ohmiques. L'irréversibilité des réactions électrochimiques dans une pile à combustible, c'est-à-dire le surpotentiel à l'anode et à la cathode, entraîne une importante production de chaleur. En raison de la division de la réaction de la pile à combustible en deux réactions d'électrode, il est évident que de la chaleur est générée à la fois à l'anode et à la cathode [224]. Cependant, la principale source de production de chaleur dans la pile à combustible se trouve dans la couche catalytique de la cathode, où a lieu la réaction chimique exothermique de recombinaison des protons, des électrons et de l'oxygène pour former de l'eau. La chaleur ohmique résulte à la fois du courant de protons et du courant d'électrons [225]. La somme de la chaleur entropique, de la chaleur de réaction irréversible et de la chaleur ohmique représente environ 50% de l'énergie fournie par l'hydrogène. Leurs contributions respectives au dégagement total de chaleur sont d'environ 55%, 35% et 10%.

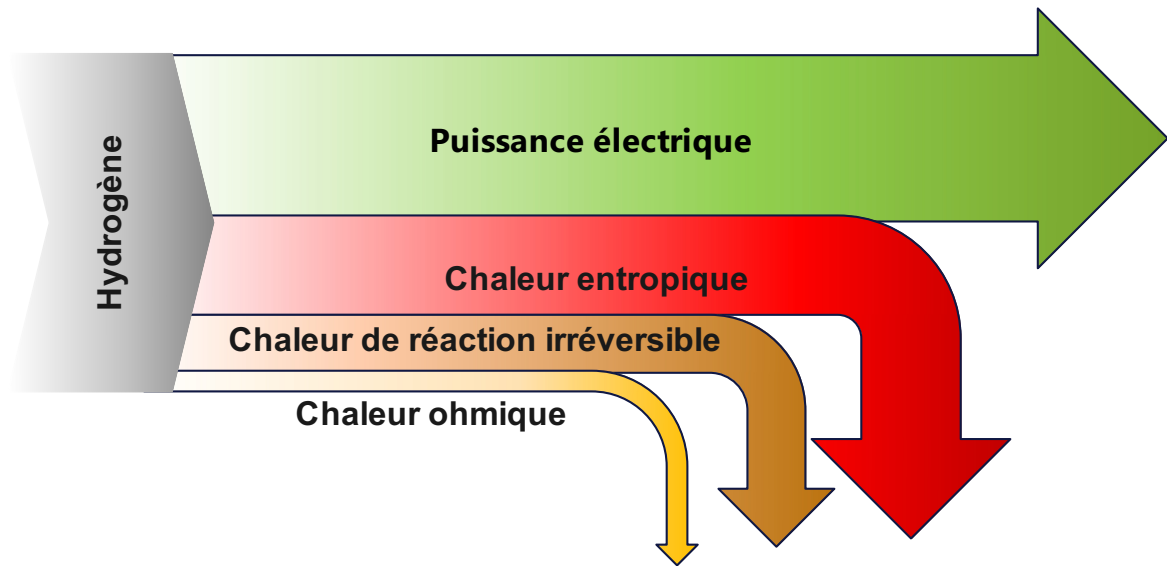


FIGURE 4.8 – Distribution de l'énergie disponible dans l'hydrogène

Le taux d'évacuation de la chaleur est dicté par les propriétés thermiques des différents composants utilisés dans une PEMFC. La chaleur est transférée par conduction à travers les matériaux solides (électrodes, plaques bipolaires), par convection dans les zones de

transport de gaz et d'eau (canaux des plaques bipolaires et zones extérieures, matériaux poreux), et par rayonnement principalement sur les faces extérieures de la pile.

4.5 Banc d'essai

Le contrôle minutieux du débit et de la pression des réactifs, de la température et de l'humidité de la membrane est essentiel pour la viabilité, l'efficacité et la robustesse des piles à combustible. Le système global peut être divisé en trois sous-systèmes où chacun a un objectif de contrôle correspondant et également des interactions avec d'autres sous-systèmes [226].

C'est pour ces raisons que le banc d'essai (Figure 4.9) est conçu pour le fonctionnement des piles à combustible PEM à basse température, permettant un fonctionnement avec un mélange d'hydrogène (H_2), de dioxyde de carbone (CO_2) et d'azote, ou avec de l'hydrogène pur. Le pilotage est automatisé au moyen d'un automate programmable avec un logiciel PC pour la surveillance, l'acquisition de données et le contrôle. Tous les paramètres importants sont visualisés, modifiés et enregistrés avec ce logiciel [227]. Le système est capable de fonctionner en continu sans surveillance et est équipé d'un contrôle de défauts qui permet un arrêt ordonné du système. Les gaz de fonctionnement fournis sont conditionnés dans la zone de travail du banc d'essai en ce qui concerne la température et la teneur en humidité [228].

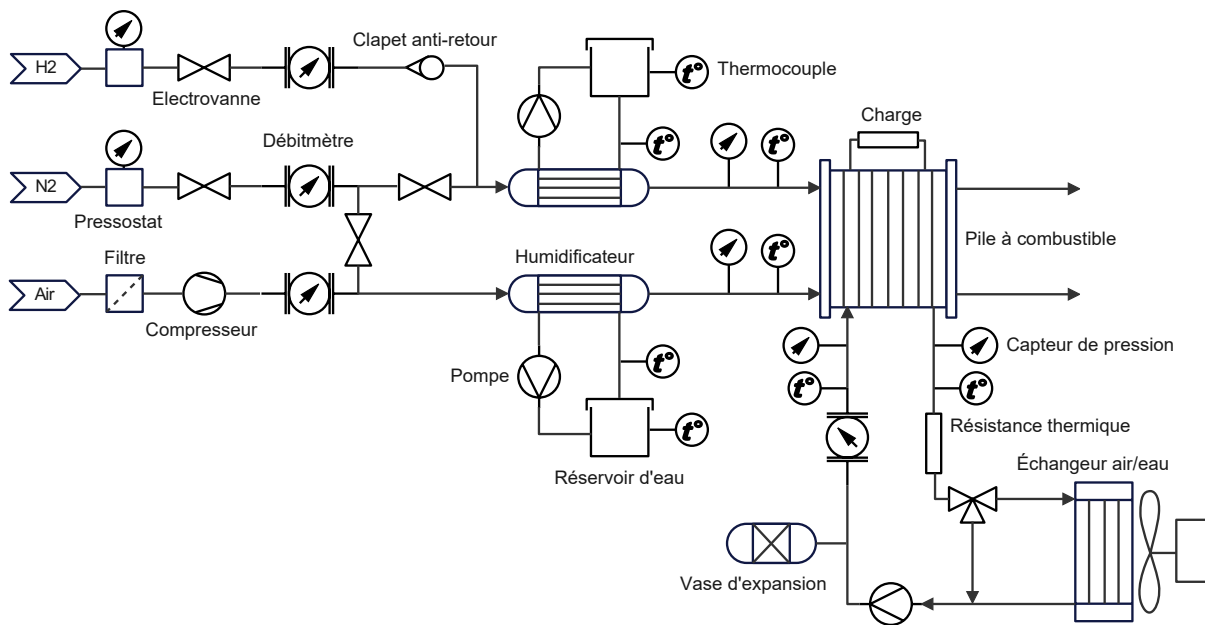


FIGURE 4.9 – Diagramme fluide (PID) du banc d'essai pour la PEMFC

4.5.1 Circuit électrique

Le système de gestion de la puissance contrôle l'énergie électrique extraite de la pile à combustible. Il sera constaté ultérieurement que le courant extrait a un impact direct sur d'autres systèmes. La charge électronique à courant continu (Figure 4.10) utilisée est le "PL1506" de Höcherl & Hackl GmbH, un appareil électronique sensible et de haute qualité. Il est contrôlé par un automate programmable qui permet un accès à distance depuis l'ordinateur.

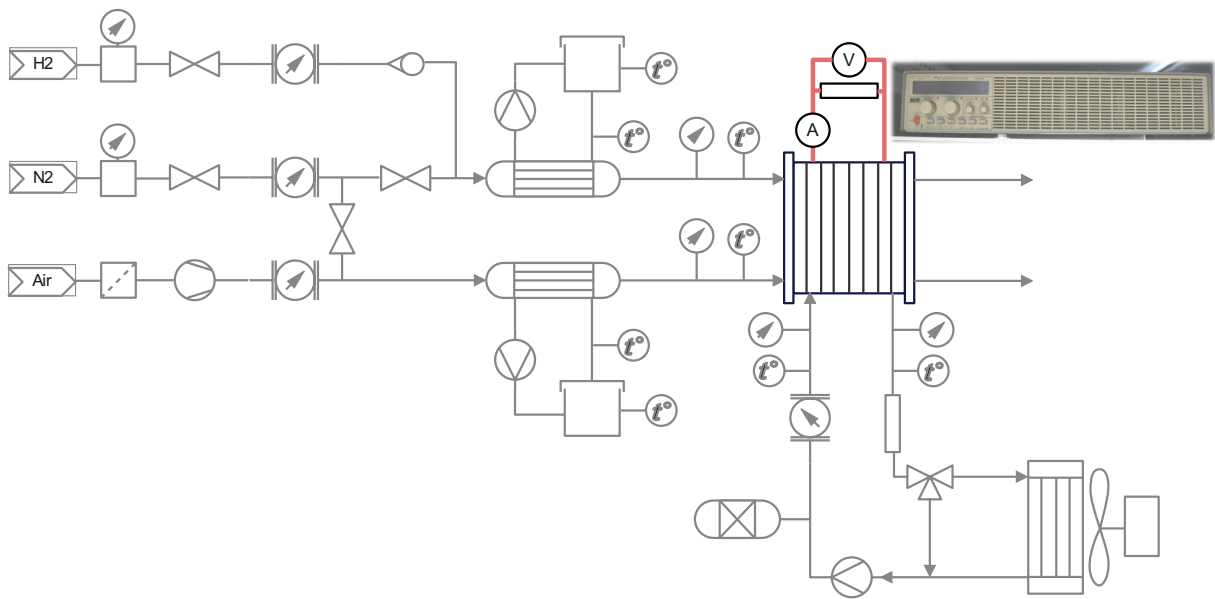
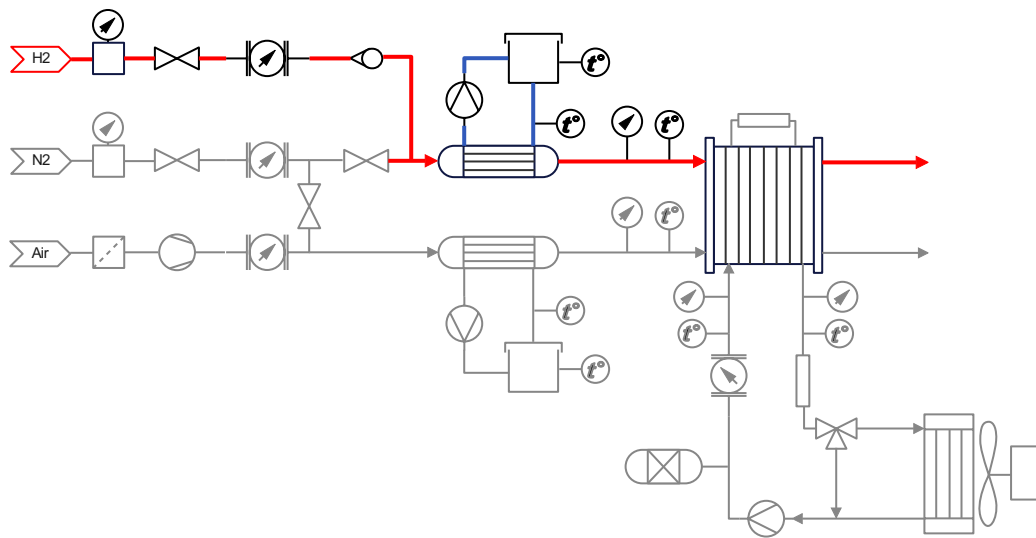


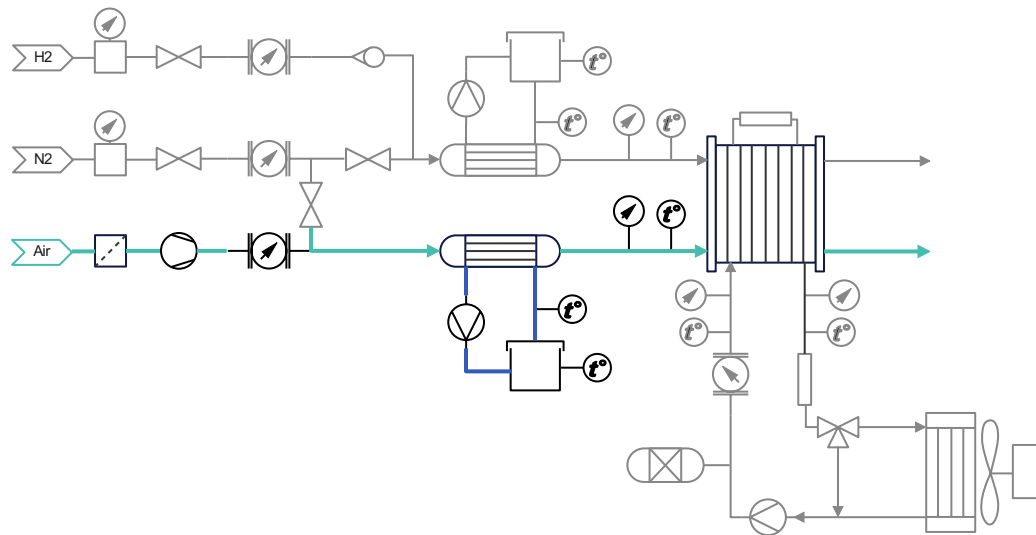
FIGURE 4.10 – Schéma du circuit électrique du banc d'essai de PEMFC

4.5.2 Circuit des réactifs

Le flux de réactifs est constitué de boucles d'alimentation en hydrogène et en air. Lorsque la charge électrique consomme du courant, l'hydrogène et l'oxygène s'épuisent dans la pile à combustible [229]. Le débit d'air à la cathode (Figure 4.11(b)) et le débit d'hydrogène à l'anode (Figure 4.11(a)) sont réglés en contrôlant respectivement le moteur du compresseur et l'ouverture de l'électrovanne. L'objectif est de fournir des flux de réactifs suffisants pour maintenir un rendement optimal de la réaction, en assurant que la variation de pression entre l'anode et la cathode est maintenue à un minimum. Cela garantit des réponses transitoires rapides et minimise la consommation d'énergie auxiliaire [230].



(a) Circuit d'hydrogène.



(b) Circuit d'oxygène.

FIGURE 4.11 – Schéma du circuit des réactifs du banc d'essai pour PEMFC

D'autre part, chaque circuit dispose d'un système de gestion de l'eau (Figure 4.11(a) et 4.11(b)), qui doit maintenir l'hydratation de la membrane polymère et équilibrer l'utilisation ou la consommation d'eau dans le système. La quantité de flux de réactif et d'eau injectée dans les flux anodique et cathodique affecte l'humidification de la membrane. Les membranes sèches et les piles à combustible inondées provoquent d'importantes pertes de tension.

4.5.3 Circuit de contrôle thermique

Lorsque la charge électrique consomme du courant, de la chaleur est générée dans la pile à combustible. L'eau désionisée est utilisée comme liquide de refroidissement dans la cellule au lieu d'un liquide de réfrigération pour éviter le transport de charges (électrons) [231]. Sa température de travail se situe entre 60 et 80 [°C]. La suppression de la chaleur de la pile à combustible est assurée par le système de refroidissement (Figure 4.12). La température de l'air d'entrée du réactif affecte également la température du système. Dans ce contexte, le système de gestion thermique doit contrôler la vitesse du ventilateur de refroidissement et de la pompe de recirculation en coordination avec le réglage d'une vanne de dérivation. L'objectif est de chauffer rapidement la pile sans dépasser la température maximale admissible de la membrane et avec une faible puissance des ventilateurs et des pompes auxiliaires [232].

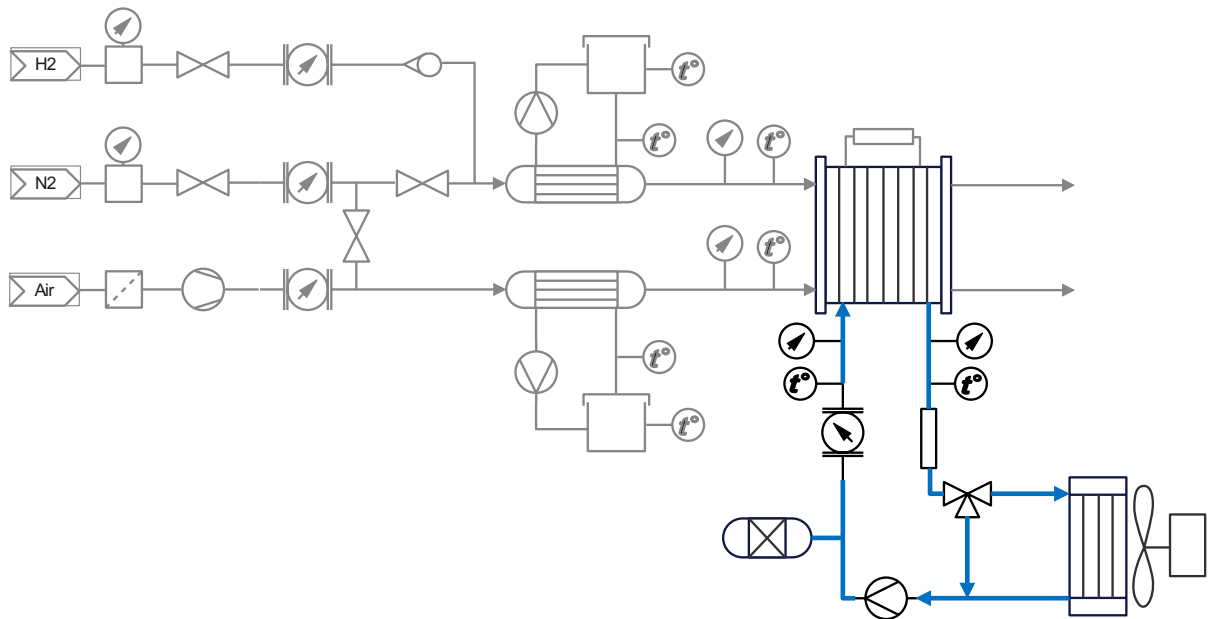


FIGURE 4.12 – Schéma du circuit de contrôle de la température

La quantité de chaleur résiduelle est similaire à sa production d'énergie électrique, ce qui limite son efficacité énergétique entre 40 à 60%. De plus, la tolérance aux variations de température est faible. Les piles à combustible PEM actuelles fonctionnent dans une plage de température comprise entre 60 et 80 [°C]. Cette plage est dictée par les propriétés du matériau, le plus souvent du Nafion. Le besoin d'une bonne hydratation du Nafion (pour avoir une conductivité protonique élevée) limite la température maximale de fonctionnement. D'autre part, une température de cellule inférieure à la limite minimale peut provoquer la condensation de l'eau et l'inondation des électrodes, avec une perte de tension conséquente due à la résistance supplémentaire au transport de masse des réactifs. Ces exigences thermiques strictes posent un problème important de transport de

la chaleur [233].

4.5.4 Systèmes de sécurité

L'hydrogène et l'azote sont deux gaz nécessaires au fonctionnement du banc de test. Pendant le fonctionnement, une accumulation de ces gaz peut se produire dans la cabine. Pour cela, le système doit être relié à une unité d'extraction appropriée et les gaz excédentaires doivent être évacués en toute sécurité vers l'extérieur.

L'hydrogène étant une substance inflammable, un capteur de détection de gaz a été installé. Il surveille la concentration d'hydrogène à l'intérieur du banc d'essai et se déclenche lorsque l'hydrogène dépasse de 10% la limite inférieure d'explosivité, soit à une concentration d'environ 0,4% d'hydrogène dans l'air. Une alarme de gaz entraîne l'arrêt immédiat du système et l'activation de la tour de signalisation située au plafond du banc d'essai.

D'autre part, comme le banc d'essai a la possibilité de travailler avec du CO_2 , un capteur de détection de gaz qui surveille la concentration de ce gaz est installé à l'intérieur du banc d'essai et est activé lorsque la limite est dépassée avec une concentration d'environ 0,5%. Une alarme sonore est déclenchée et un arrêt immédiat du système a lieu. La surveillance est essentielle car des concentrations élevées de dioxyde de carbone et d'azote peuvent provoquer une asphyxie, une respiration rapide et des douleurs de tête.

La concentration d'hydrogène est mesurée au haut du logement du banc d'essai. La concentration de dioxyde de carbone est mesurée à proximité de la pile à combustible, à peu près à la hauteur de travail de l'utilisateur. Les deux capteurs font partie de la chaîne de sécurité. Si la concentration d'activation est dépassée, le module de test s'éteint immédiatement. Avant de pouvoir redémarrer le banc d'essai, il faut acquitter l'erreur au moyen du bouton situé à l'avant du banc d'essai. L'inspection visuelle des deux capteurs fait partie de la préparation au fonctionnement. Les capteurs sont accessibles par l'avant du banc d'essai. Il faut s'assurer que les ouvertures des capteurs sont libres et que le flux n'est pas obstrué.

De plus, le banc d'essai est équipé de quatre limiteurs de température de sécurité à réenclenchement manuel, qui éteignent automatiquement le banc d'essai lorsque la température du milieu dépasse 85 [°C]. L'activation d'un limiteur de température de sécurité est affichée sur l'interface utilisateur. Une fois que le banc d'essai a refroidi, le limiteur de température de sécurité correspondant peut être réinitialisé en appuyant sur le bouton rouge situé entre les contacts de commutation.

4.6 Résultats expérimentaux

Cette section détaille les expériences réalisées pour la caractérisation expérimentale d'une pile à combustible PEM, en comparant les résultats obtenus dans les deux états sain et dégradé. Les caractéristiques de la pile à combustible examinée sont indiquées dans le tableau 4.1.

Paramètres électriques		Pile	
Nombre de cellules		12	
Tension	Point de fonctionnement	8.4	V
	Circuit ouvert	12	V
	Minimum	4.8	V
Courant	Point de fonctionnement	80	A
Cathode		Air	
Stoechiométrie		2.0-2.4	
Pression (chute)	(Normal)/maximum	(140)/500	mbar
Point de rosée	Typique	60	°C
Anode		H2	
Stoechiométrie		1.2-1.4	
Pression (chute)	(Normal)/maximum	(140)/500	mbar
Point de rosée	Typique	60	°C
Refroidissement		Eau déminéralisée	
Température	Maximum	70	°C
	Entrée/sortie typique	65/70	°C
Pression (chute)	(Normal)/maximum	(0.25)/2.0	bar
Débit	Typique	0.15	l/min
Conductivité	Maximum	5	µS/m
Mécanique		Pile	
Dimensions	LxWxH	0.27x0.17x0.27	m ³
Poids		20	kg

TABLE 4.1 – Caractéristiques de la PEMFC

Dans le cadre d'expériences électrochimiques, les trois principales variables sont la tension, le courant et le temps. Dans une pile à combustible, le courant et la tension sont intimement liés et ne peuvent être modifiés indépendamment l'un de l'autre. Il existe deux façons d'obtenir des courbes de polarisation [234]. Au moyen de la technique galvanostatique, c'est-à-dire en contrôlant le courant et en analysant la tension. D'autre part, au moyen de la technique potentiostatique, c'est-à-dire en contrôlant la tension et en analysant le comportement du courant. La méthode utilisée pour les résultats obtenus est celle du contrôle du courant [235]. La Figure 4.13 montre le profil de courant qui a été utilisé pour caractériser la pile. Il est important de préciser que dans les Figures suivantes (Figure 4.13 à 4.22), les légendes "Nouveau" et "Dégradé" seront utilisées en référence aux deux états de vie des piles à combustible qui ont été analysés.

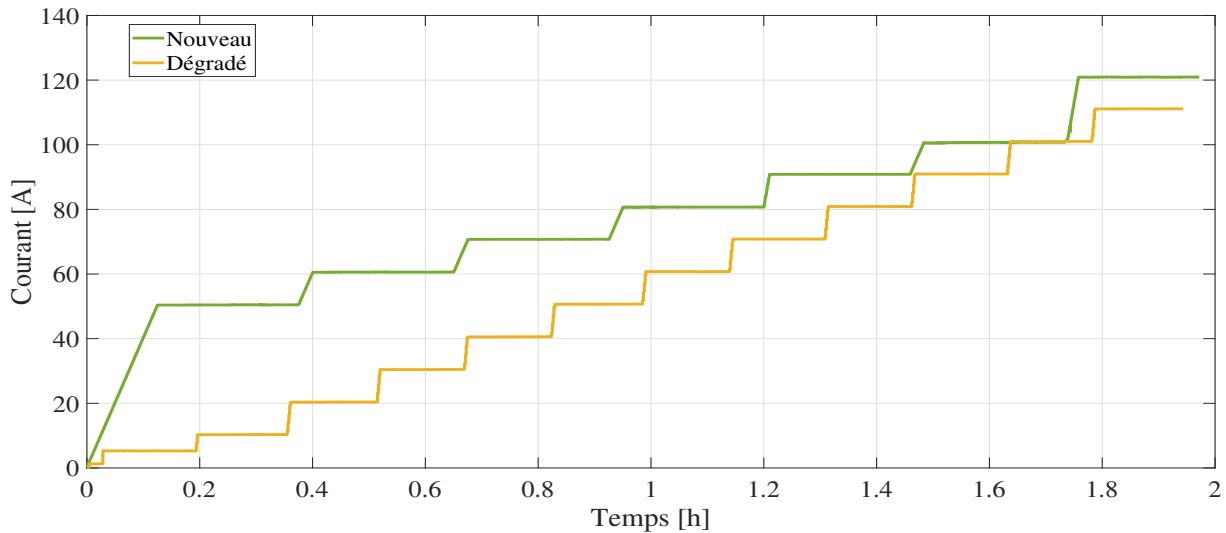


FIGURE 4.13 – Courant électrique demandé

La Figure 4.14 montre la tension obtenue de la pile lorsque le courant de la figure précédente est demandé. Il est possible d’observer clairement que le comportement est similaire au comportement théorique présenté précédemment, en observant dans les deux états une première chute de tension due aux pertes d’activation. Par la suite, une diminution de la tension proportionnelle au courant due aux pertes résistives. L’effet des pertes par conduction n’est pas apprécié car, expérimentalement, elles impliquent une dégradation très importante de la pile à combustible et, par conséquent, des courants proches du courant limite ne lui sont pas imposés [236].

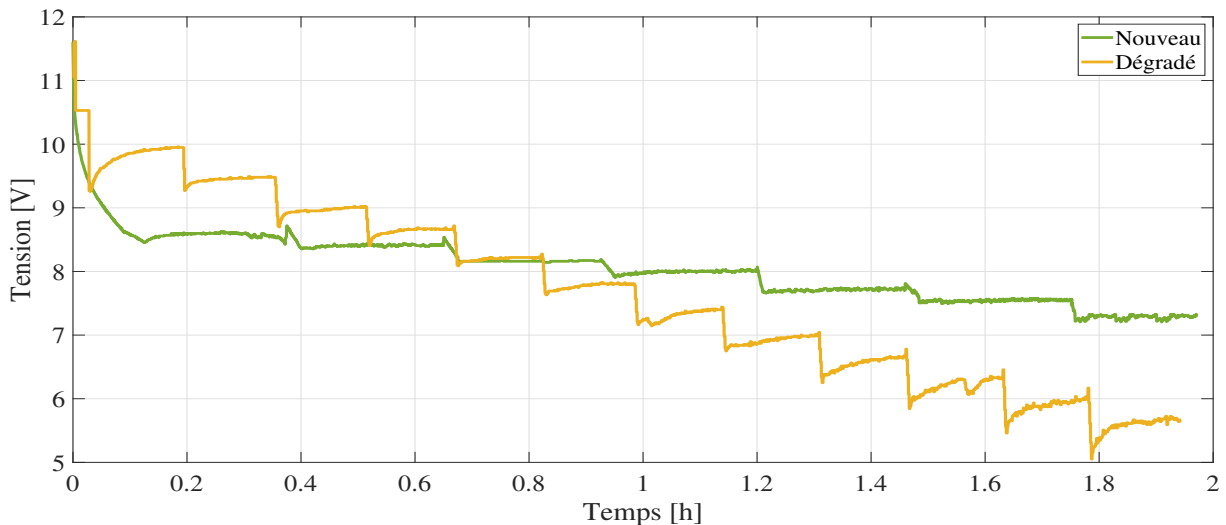


FIGURE 4.14 – Tension générée

La Figure 4.15 montre le produit de la tension et du courant qui donne la puissance électrique fournie à la charge. Il est clairement visible que dans le nouvel état de la pile, la

puissance est plus élevée, tandis que dans l'état dégradé, la puissance est beaucoup plus faible pour la même valeur de courant. Cette dégradation est due à la diminution de la tension, un phénomène qui sera discuté plus tard.

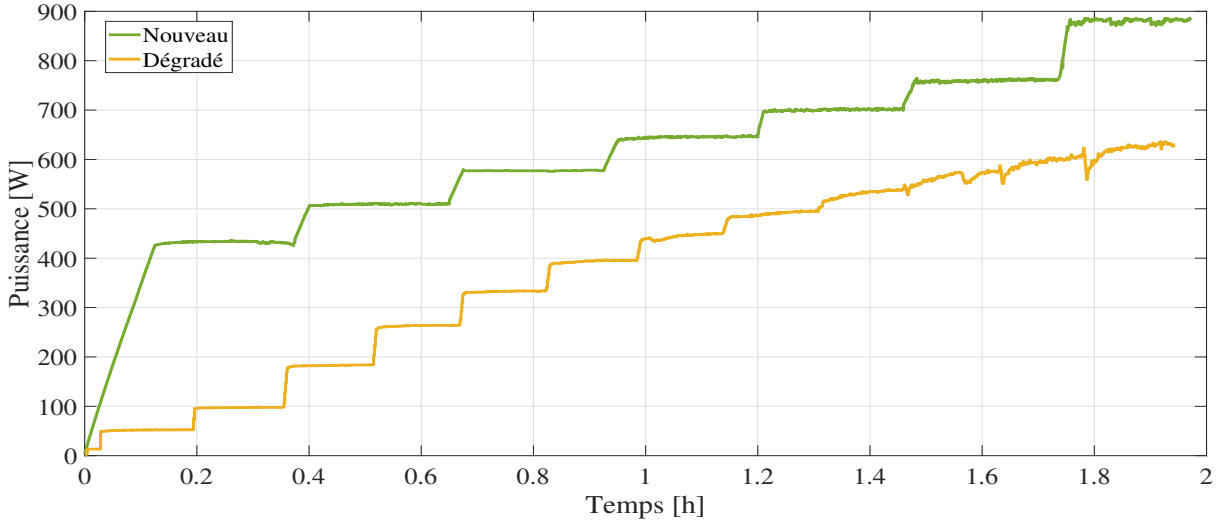


FIGURE 4.15 – Puissance électrique générée

La Figure 4.16 présente l'énergie thermique sous forme de chaleur qui peut être exploitée, ce qui nous permet de parler de cogénération d'énergies et d'augmenter l'efficacité totale du système [237]. Un effet opposé à celui présenté dans la figure précédente peut être observé, où une augmentation de la quantité de chaleur obtenue peut être observée entre les deux états analysés. Si elle est analysée pour un courant de 100A, il est possible de constater qu'à l'état neuf, une valeur d'environ 700W est obtenue, tandis qu'à l'état dégradé, la quantité de chaleur produite est d'environ 900W, soit une augmentation thermique de 200W ou 30%.

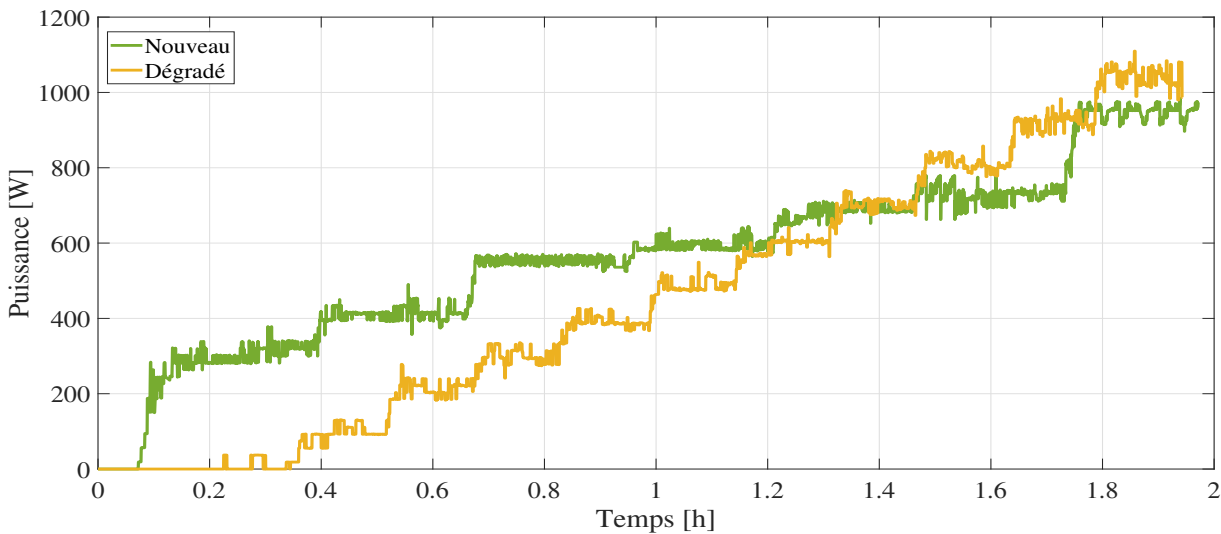


FIGURE 4.16 – Puissance thermique extraite

4.6.1 Conditions de fonctionnement

La Figure 4.17 montre le débit d'hydrogène injecté, qui est directement lié à la stoechiométrie requise pour la réaction. Le fabricant indique que les valeurs admissibles sont comprises entre $[1.2 - 1.4]$, dans ces tests la valeur choisie est 1.3. La quantité de carburant injectée est optimisée pour que le combustible réagisse principalement avec l'oxydant, ce qui minimise les pertes et améliore l'efficacité du système. Il est également observé que pour les petits courants, inférieurs à $30 [A]$, le débit est maintenu constant, ceci est une mesure de sécurité pour assurer la continuité de la réaction. Cela implique que pour les courants faibles, la consommation d'hydrogène n'est pas optimale, ce n'est donc pas une zone de travail appropriée pour la pile à combustible [238].

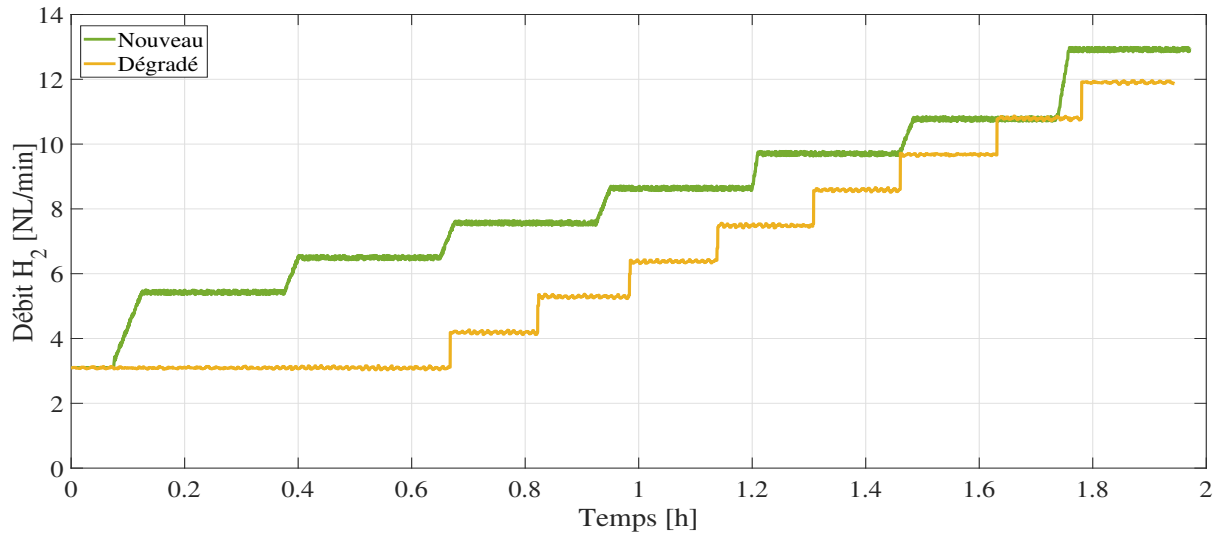


FIGURE 4.17 – Débit d'hydrogène du circuit anodique

Les expressions mathématiques reliant les débits du combustible et de l'oxydant (\dot{m}_{H_2} ; \dot{m}_{air}) au courant (I), en utilisant la stoechiométrie de la réaction (λ_{anode} ; $\lambda_{cathode}$), la masse molaire des réactifs (M_{H_2} ; M_{air}), le nombre d'électrons intervenant dans la réaction, (N_{pac}) le nombre de cellules et la constante de Faraday (F) sont les suivantes :

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{I_{pac} \cdot N_{pac}}{2F} \lambda_{anode} M_{H_2} \quad [mol/s] \quad (4.24)$$

$$\dot{m}_{air} = \frac{I_{pac} \cdot N_{pac}}{4F} \lambda_{cathode} M_{air} \quad [mol/s] \quad (4.25)$$

De façon similaire pour l'air dans le circuit cathodique. La Figure 4.18 montre le débit qui est injecté dans la pile afin d'assurer l'alimentation en comburant et d'optimiser la consommation du compresseur d'air. Il faut souligner qu'un éventuel manque d'air peut réduire la tension de sortie de la pile à combustible, principalement par une brusque diminution du potentiel de la cathode. Inversement, un excès d'air peut favoriser la déshydratation de la membrane et une consommation énergétique plus importante du système auxiliaire [239].

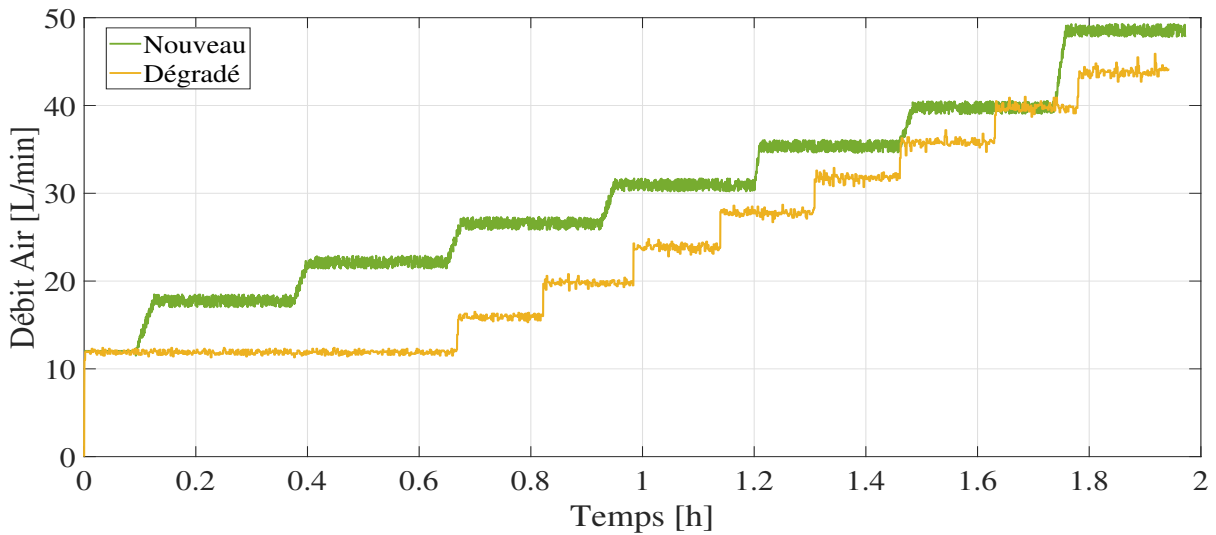


FIGURE 4.18 – Débit d'air du circuit cathodique

Afin de pouvoir comparer le comportement de la pile à combustible dans deux états de sa vie, il est nécessaire que la température d'essai soit la même. Un changement de température cause une modification de la tension générée pour le même courant imposé. La température influe directement sur l'activation des réactions électrochimiques. Plus la température est élevée, sans dépasser la température maximale autorisée par la membrane, les réactions se déroulent plus facilement et les pertes par activation sont moins importantes. En revanche, si la température est trop élevée, elle contribue à la déshydratation de la membrane, ce qui peut entraîner une augmentation des pertes ohmiques et donc une diminution de la tension. La Figure 4.19 montrent la température d'entrée et de sortie, respectivement, de la pile à combustible dans ses deux états de vie [240].

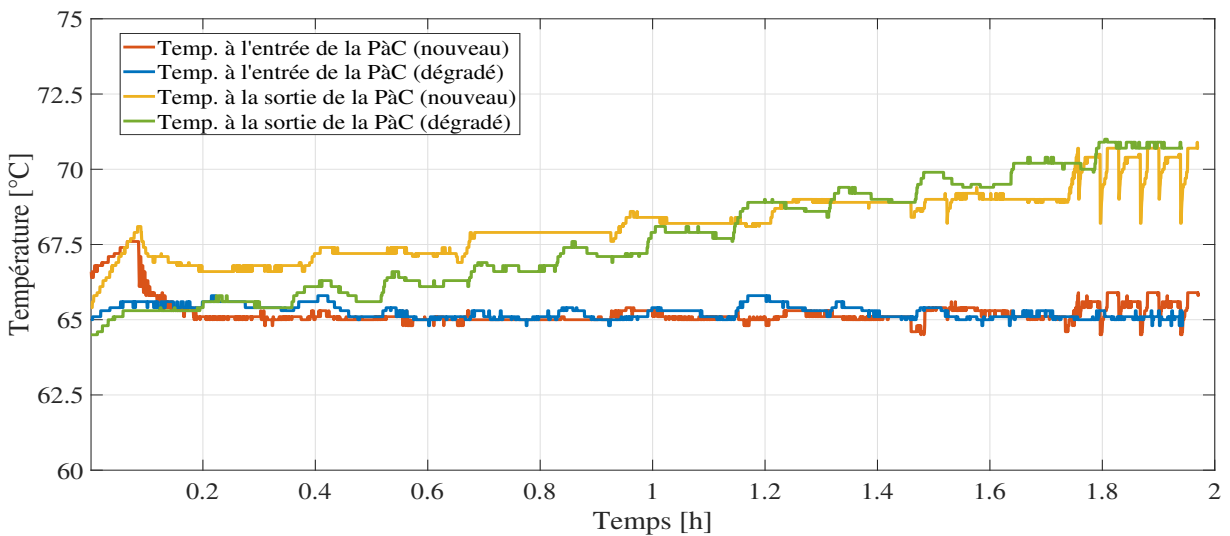


FIGURE 4.19 – Débit d'air du circuit cathodique

Au vu des résultats présentés, il est important de préciser que le système de contrôle de la température utilise la température d'entrée de l'eau du circuit primaire comme paramètre de contrôle et que la température de sortie est une conséquence de la quantité de chaleur générée par la réaction. Sur la base de ce qui a été dit dans les sections précédentes, il était plus approprié d'utiliser la température de sortie comme variable de contrôle. Cependant, afin de pouvoir comparer les essais, on a convenu de respecter les mêmes critères de contrôle.

4.7 Perte de rendement électrique due à la dégradation

Dans la Figure 4.20, les tensions individuelles de 4 cellules de la pile à combustible sont présentées afin de voir le comportement de la tension en fonction de la densité de courant dans deux états différents, lorsque la cellule était saine en 2017 et la même cellule déjà dégradée en 2022. La sélection des cellules a été effectuée en fonction de leur emplacement physique dans la PEMFC. Il est important de préciser que les conditions de température, de pression, de débit et d'humidité sont les mêmes dans les deux états, ce qui permet la comparaison [241].

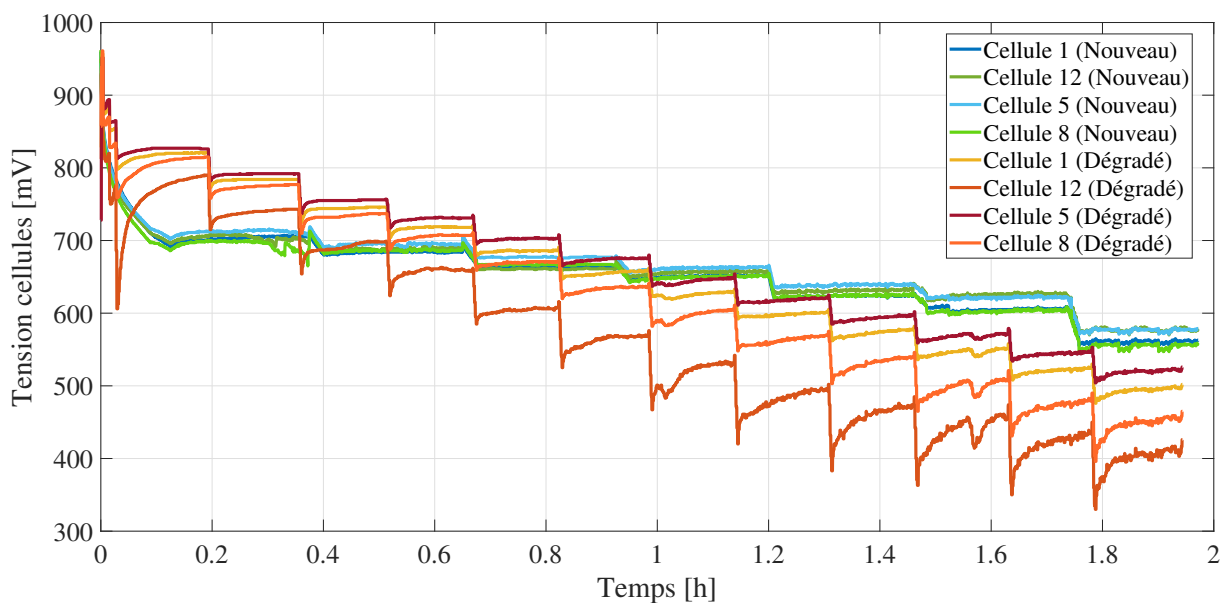
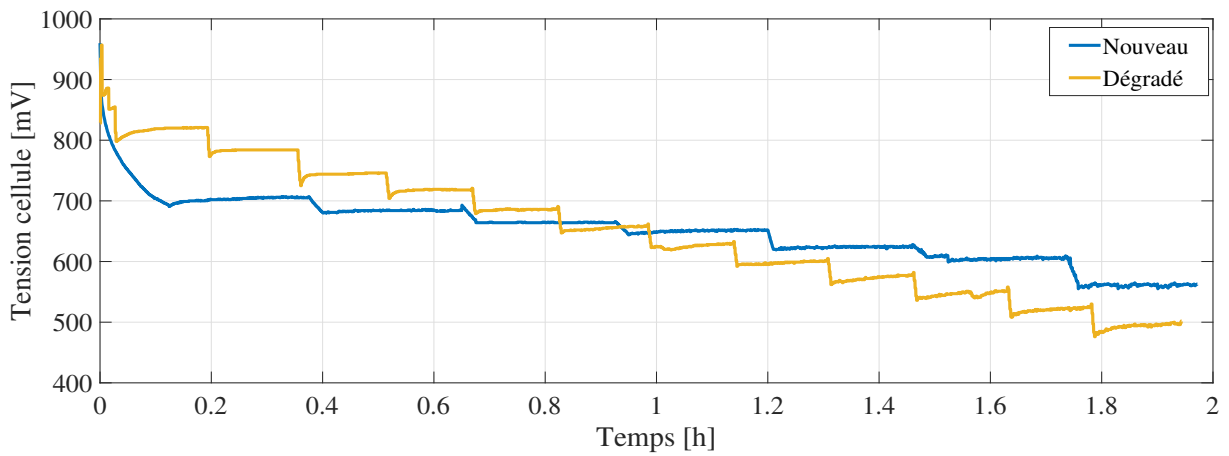


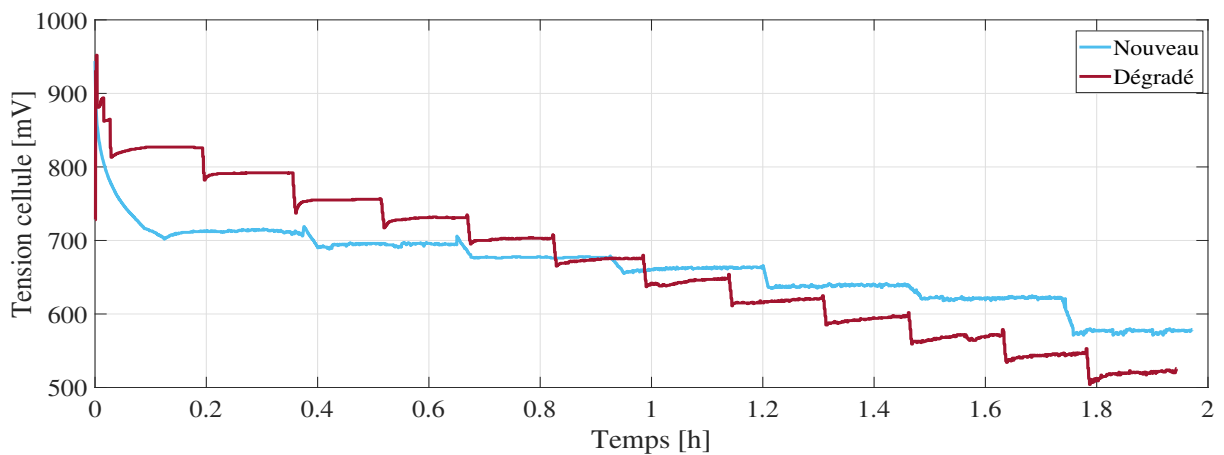
FIGURE 4.20 – Tension des cellules témoins

Comme on peut le constater, la variation de la tension des différentes cellules n'est pas la même, et afin de pouvoir les observer individuellement, la Figure 4.21 présente les tensions dans les états sain et dégradé pour les 4 cellules témoins. En comparant les deux états (sain et dégradé), une diminution générale de la tension est clairement observée dans toutes les cellules pour la même densité de courant. Cependant, on peut voir que la baisse de tension dans la cellule 1 est inférieure à 100 mV alors que dans la cellule 12, une perte d'environ 200 mV est observée. Il est également possible d'observer que la pente de la

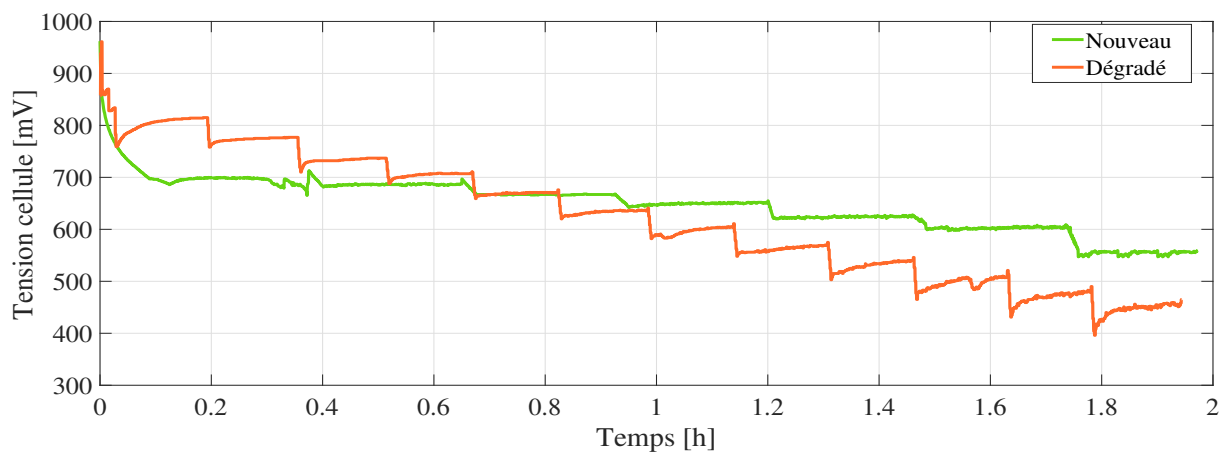
tension n'est pas la même. Ces deux observations indiquent que la dégradation des cellules est différente et que la position a une influence.



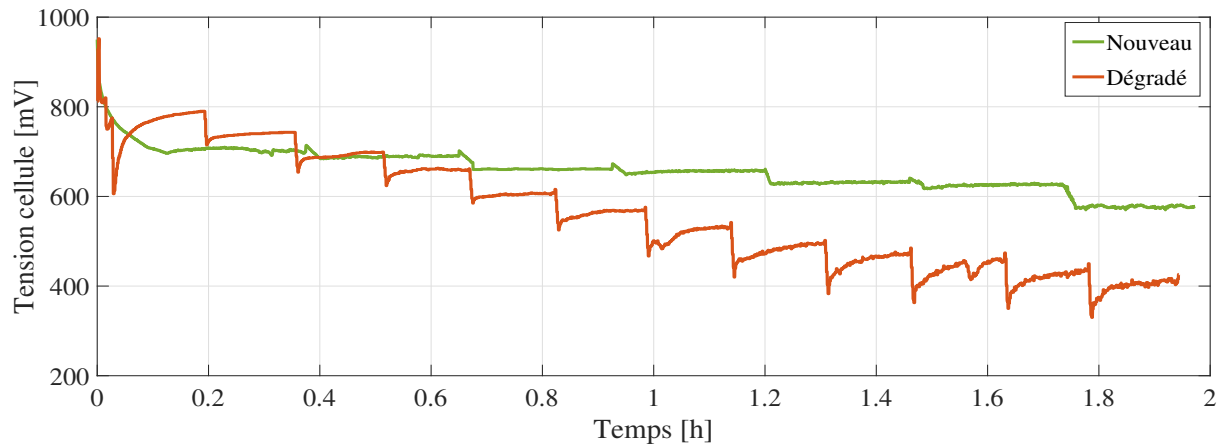
(a) Cellule n° 1



(b) Cellule n° 5



(c) Cellule n° 8



(d) Cellule n° 12

FIGURE 4.21 – Comparaison des tensions des cellules individuelles

De nombreuses recherches ont été menées pour identifier les mécanismes qui dégradent les composants des piles à combustible [242], [243], [244], [245]. La première d'entre elles est la dégradation de la GDL, qui affecte la capacité de la cellule à absorber les réactifs [246]. Cette dégradation comprend la perte de l'hydrophobie de la cathode, qui se traduit par une inondation entraînant une perte de performance [242]. Il peut entraîner une réduction ou un blocage des passages de gaz, ce qui provoque un étouffement de la pile à combustible. L'une des principales raisons de ce phénomène est la compression mécanique, qui provoque des contraintes et des déformations qui réduisent les régions de micropores. Cela réduit le transport du gaz et donc l'efficacité de la GDL. Les cycles de congélation et de dégel sont connus pour endommager la GDL, car l'eau gelée se dilate et endommage les micropores [247], [248].

L'inondation est connue pour provoquer la corrosion de divers composants de la pile à combustible, notamment le catalyseur. Les dommages structurels, tels que ceux causés par le gel, les contraintes mécaniques ou l'usure d'une GDL, peuvent réduire la capacité de la pile à absorber le combustible ou l'oxydant et donc réduire les performances de la pile et entraîner la dégradation du catalyseur. Toutefois, il convient de noter que bon nombre de ces sources de dégradation du GDL peuvent être évitées en évitant des conditions telles que les dommages structurels, les inondations ou le gel [245], [249].

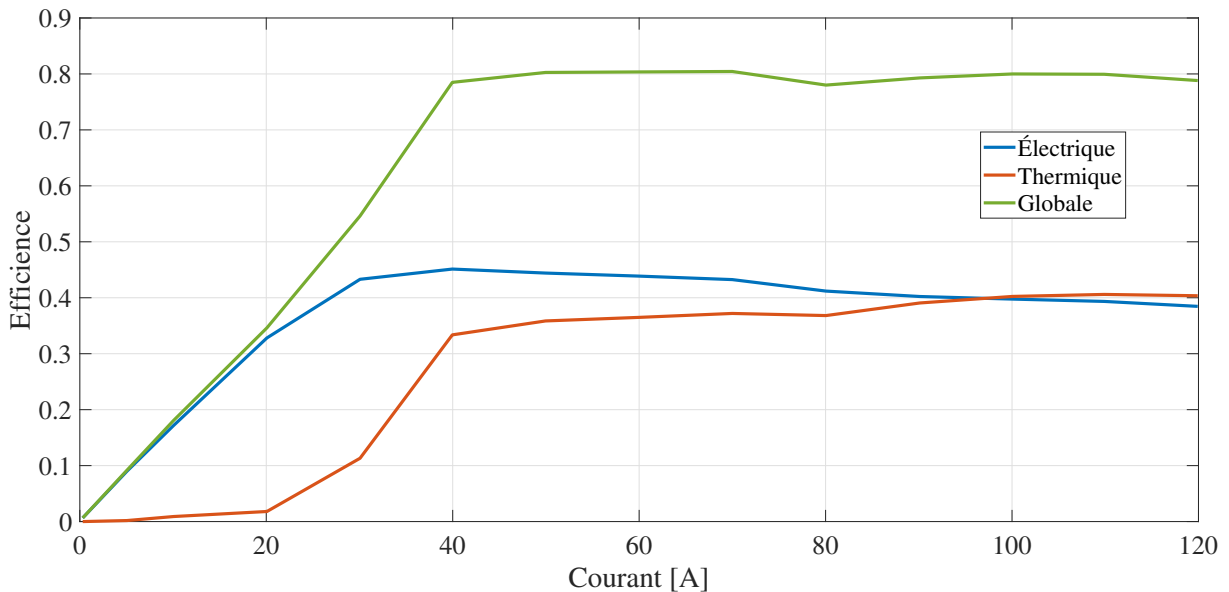
Les membranes sont également sujettes à une dégradation qui peut être classée en trois catégories : thermique, mécanique et chimique. Une source majeure de dégradation des membranes est due à la contrainte mécanique. La principale cause de cette dégradation est l'inondation. Les membranes, une fois affaiblies, sont sujettes à la formation de trous qui entraînent des fuites de carburant et une réduction significative de la puissance [250]. Il s'ensuit une défaillance catastrophique de la pile à combustible. Les contraintes mécaniques sont connues pour être principalement dues à l'humidité et aux cycles de température. On sait que l'humidité affecte les propriétés mécaniques de la membrane. En cas d'humidité trop élevée, la membrane se recroqueville et en cas d'humidité trop faible, la membrane

se raidit et se dessèche. L'impact des cycles d'humidité relative peut être grave [251].

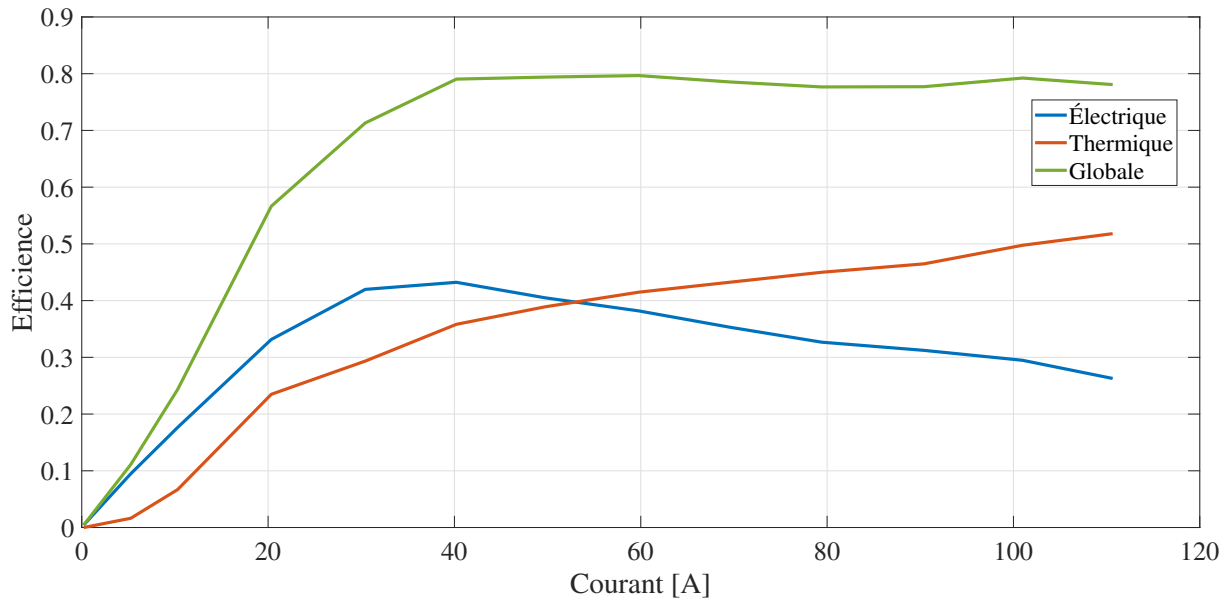
Une deuxième source de dégradation des membranes est due à une attaque chimique. Le résultat de l'attaque chimique est une réduction de la résistance de la membrane, ce qui entraîne une défaillance structurelle. En outre, les membranes peuvent se dégrader en raison de la migration des impuretés, notamment des particules de catalyseur qui se déposent sur la membrane. Cela peut conduire à des points faibles structurels locaux qui provoquent des trous, permettant aux gaz réactifs de traverser et de brûler directement, entraînant une perte de puissance, une augmentation rapide de la température et la mort de la pile à combustible [252], [253]. La cause fondamentale de cette défaillance est la présence de particules produites par la dégradation du catalyseur à la cathode [254], [255].

La dernière dégradation à discuter est celle du catalyseur en platine à la cathode est un facteur important pour la durabilité et la durée de vie des piles à combustible [256], [257]. L'une des causes de la dégradation est la dissolution des particules de platine en ions [258]. Les ions se redéposent sur les grandes particules de platine ou se dissolvent et migrent hors de la couche de catalyseur vers les régions voisines. Une dégradation soutenue réduit la surface disponible du catalyseur à l'anode et à la cathode, ce qui entraîne une perte de puissance. Il affaiblit également la structure de support en carbone qui maintient le platine et vice versa par la corrosion des particules de carbone [259], [260].

La corrosion du carbone est une autre source majeure de dégradation dans une pile à combustible [261]. La structure carbonée se décompose en particules qui migrent vers la membrane et le GDL. Le catalyseur au platine et les particules de carbone qui migrent affaiblissent la structure de la membrane, comme nous l'avons vu plus haut, provoquant des dommages structurels irréversibles qui finissent par provoquer des déchirures et des trous [262], [263].



(a) Rendements dans un état nouveau



(b) Rendements dans un état dégradé

FIGURE 4.22 – Variation du rendement électrique et thermique entre les différents états de vie d'une pile à combustible

La Figure 4.22 montre les performances électriques et thermiques d'une pile à combustible à deux moments différents de sa vie. Comme il est possible de le voir sur la Figure 4.22(a), les performances électriques et thermiques sont similaires, c'est-à-dire que 50% de l'énergie disponible est transformée en énergie électrique et le reste en chaleur [264]. Cependant, au fil du temps et en raison des causes mentionnées ci-dessus, on observe une dégradation des performances électriques, ce qui entraîne une nouvelle répartition de l'énergie disponible, produisant une quantité moindre d'énergie électrique (37%) et une quantité supérieure de chaleur (Figure 4.22(b)).

4.8 Conclusion

Le banc d'essai utilisé a été présenté, ainsi que chacun de ses circuits et systèmes de sécurité. Après analyse des résultats obtenus pour deux tests effectués, lorsque elle était saine en 2017 et lorsqu'elle est dégradée en 2022, une diminution de la tension est observée, ce qui conduit à une baisse de la puissance électrique générée. Il en résulte une perte de rendement électrique et, par conséquent, une augmentation de la quantité de chaleur générée pour les mêmes conditions de courant, de débit de combustible et d'oxydant, de température et d'humidité relative.

Les différents mécanismes de dégradation présents dans la littérature pour les différents composants d'une pile à combustible ont été présentés. Pour la membrane, trois mécanismes de dégradation différents peuvent en principe être envisagés : thermique, mécanique et chimique. Dans la couche du catalyseur, la perte de surface active électrochimique pendant

le fonctionnement est le facteur de dégradation à prendre en compte. Dans la couche de diffusion, la perte d'hydrophobie est particulièrement importante, car elle favorise l'inondation de la cathode. La dégradation de la plaque bipolaire par la formation d'une couche d'oxyde ou la corrosion des matériaux constitutifs entraîne une perte des performances d'empilement en raison d'une augmentation de la résistance de contact interfacial.

Chapitre 5

Gestion de l'énergie de l'ensemble PEMFC – Réservoir à hydrures

Sommaire

5.1	Introduction	113
5.1.1	Mécanisme de régulation thermique	114
5.1.2	Modalités de réutilisation de la chaleur	117
5.2	Conception d'un système de cogénération à base de piles à combustible	118
5.3	Modélisation des composants du système	120
5.3.1	Réservoir d'hydrure métallique	120
5.3.2	Pile à combustible	122
5.3.3	Système de redistribution de la chaleur	124
5.4	Critères d'évaluation	126
5.4.1	Débit et pression de l'hydrogène	126
5.4.2	Température de la pile à combustible	127
5.4.3	Chaleur du réservoir d'hydrure métallique	128
5.5	Système de contrôle	129
5.6	Analyse des résultats	132
5.7	Conclusion	144

5.1 Introduction

La gestion de l'énergie est essentielle à la performance stable, saine et à long terme des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ainsi que des réservoirs d'hydrure métallique (MH). Les conditions de fonctionnement ont un impact important sur la puissance, le coût et l'efficacité globale du système [265].

Ce chapitre est consacré à l'utilisation de la chaleur générée par une pile à combustible PEM pour augmenter la température des réservoirs d'hydrure métallique (MH) utilisés

comme source d'approvisionnement en hydrogène pour la pile à combustible. En fournissant la chaleur nécessaire aux réservoirs MH, il est possible d'améliorer leur taux de libération d'hydrogène et d'adapter le taux d'approvisionnement en hydrogène à celui demandé par la pile à combustible, notamment dans le cas de sa puissance de fonctionnement maximale [266]. Le processus de libération d'hydrogène est une réaction endothermique pour laquelle il faut fournir de la chaleur afin de maintenir sa température au niveau requis [267]. Le taux de libération d'hydrogène des systèmes de stockage pose problème lorsqu'il ne correspond pas au taux maximal exigé par la pile. Les solutions les plus simples et courantes consistent à utiliser une source de chaleur externe pour augmenter la température des réservoirs, ce qui élève l'énergie auxiliaire consommée par le système [268]. Ou agrandir la taille du stockage en ajoutant des réservoirs supplémentaires, ce qui augmente la masse et le besoin d'espace du système total. Ces deux solutions augmentent les coûts d'exploitation et les coûts économiques des systèmes à hydrogène. D'autre part, l'utilisation de la chaleur générée par la pile pour améliorer le taux de libération de l'hydrogène des réservoirs permet d'éviter l'ajout de réservoirs supplémentaires [269], [270].

Afin d'approfondir cette thématique, le facteur de dégradation des composants est incorporé, et les cas dans lesquels la pile et le réservoir présentent des performances dégradées seront étudiés. Comme il a été vu dans les chapitres précédents, la perte de performance se manifeste par une modification de la quantité de chaleur produite par la cellule et demandée par le réservoir pour un bon fonctionnement [271], [272].

5.1.1 Mécanisme de régulation thermique

L'élimination de la chaleur produite par la pile pour assurer une température de travail admissible est le principal objectif de la gestion thermique [273]. Il est réalisé en appliquant l'une des quatre principales stratégies de refroidissement, qui comprennent le dissipateur thermique, le refroidissement par air, le refroidissement par liquide et le refroidissement par changement de phase [274]. Le choix d'une méthode de refroidissement appropriée pour une PEMFC spécifique dépend principalement de son niveau de puissance, mais ce n'est pas le seul facteur à considérer. Chaque méthode fait appel à une série de matériaux qui doivent être non toxiques, ininflammables et surtout compatibles avec les matériaux utilisés par la pile à combustible. Le Tableau 5.1 énumère ces stratégies [275].

Plage de puissance	Stratégie de refroidissement	Moyen
PEMFC < 5kW	Par l'air	Matériaux à haute conductivité thermique
5kW < PEMFC < 10kW	Dissipateurs de chaleur	Les caloducs
		Chambre à vapeur
10kW < PEMFC	Par liquide	L'eau
	Par changement de phase	Nanofluides
		Refroidissement par évaporation
		Refroidissement par ébullition

TABLE 5.1 – Principales techniques de refroidissement d'une PEMFC

Refroidissement de l'air

L'air qui pénètre dans la cathode peut servir d'extracteur de l'eau formée lors de la réaction, de source de l'oxydant de la réaction et de refroidisseur pour la pile [276]. La convection naturelle est la forme la plus simple de refroidissement, cependant, elle se fait avec une structure assez ouverte sur les côtés de la cathode, ce qui augmentera le volume du dispositif. La circulation d'air par convection forcée est un autre moyen pratique d'évacuer la chaleur [277]. Cela permet d'obtenir une structure de pile plus compacte et d'augmenter la capacité de refroidissement. En revanche, un débit d'air cathodique très élevé ou un canal de gaz très large est nécessaire pour évacuer la chaleur résiduelle [278].

D'autre part, un refroidissement par flux d'air séparé est également possible. Lorsque l'air d'alimentation de l'oxydant pour la réaction est différent de l'air de refroidissement, cela se produit lorsqu'un excès d'air réactif peut assécher la membrane échangeuse de protons. L'avantage de ce système est l'indépendance du contrôle des deux flux avec des produits différents [279] [280].

Dissipateurs de chaleur

Cette stratégie présente de nombreux avantages en raison de sa conception simple, des faibles pertes parasites et de l'absence de systèmes de circulation du liquide de refroidissement, ce qui améliore l'efficacité globale de la pile. Les diffuseurs de chaleur peuvent prendre la forme d'un matériau à haute conductivité thermique, de caloducs ou d'une chambre à vapeur.

Les matériaux à haute conductivité thermique sont utilisés comme diffuseurs de chaleur, car ils absorbent la chaleur de la région centrale de la pile et la transfèrent ensuite vers le bord des cellules, ce qui lui permet de se dissiper dans l'air ambiant par convection naturelle. Le cuivre, avec son excellente conductivité thermique, est le matériau le plus couramment utilisé. L'aluminium est un autre matériau adapté à l'application en raison de sa haute conductivité thermique combinée à sa faible densité, ce qui en fait un matériau léger [281].

D'autre part, il y a les caloducs. Ce sont des dispositifs de transfert de chaleur passifs et très efficaces, avec une conductivité thermique élevée. Il peut être décrit comme un tube à vide contenant un fluide de travail en phase vapeur et en phase liquide et une structure permettant de renvoyer le fluide de travail condensé vers la section évaporateur.

La chambre à vapeur est un autre dispositif de transfert de chaleur passif qui peut être utilisé comme diffuseur de chaleur. Ils ont les mêmes concepts de fonctionnement que les caloducs, mais sont différents en termes de forme, de traitement et de modes de transfert de chaleur. Il se compose de deux plaques de couverture en cuivre gravé qui constituent les sections d'évaporation et de condensation et utilise de la poudre de cuivre synthétique et de l'eau désionisée comme milieu de transfert [282].

Refroidissement liquide

La chaleur spécifique de l'eau étant presque quatre fois plus élevée que celle de l'air, son utilisation comme liquide de refroidissement améliore l'efficacité du refroidissement et réduit la taille de l'échangeur de chaleur [283]. Le refroidissement par eau est préféré au refroidissement par air pour les charges de refroidissement élevées et est utilisé dans les véhicules électriques à pile à combustible (FCEV) [284]. Le fluide de travail de ce type de refroidissement est principalement de l'eau déminéralisée circulant dans les canaux de refroidissement à l'intérieur des plaques bipolaires. Le cycle de refroidissement typique utilisant de l'eau passe par la pile en absorbant sa chaleur, puis traverse un radiateur qui cède sa chaleur à l'environnement en réduisant la température, et enfin est pompé à nouveau dans la pile pour répéter le cycle de refroidissement. Comme pour le refroidissement par air, la configuration géométrique des voies d'écoulement du liquide de refroidissement joue un rôle important dans l'efficacité de l'élimination de la chaleur [285].

Il existe d'autre part des nanofluides, qui sont obtenus en dispersant des particules métalliques et non métalliques à l'échelle nanométrique dans un fluide caloporteur tel que l'eau, le glycol ou les huiles. L'utilisation de nanofluides comme liquides de refroidissement pour les PEMFC présente plusieurs avantages [286]. Les nanoparticules en suspension, améliorent considérablement les caractéristiques thermiques des nanofluides, notamment la conductivité thermique, le coefficient de transfert thermique par convection, la diffusivité thermique et la viscosité. De plus, les nanoparticules peuvent immobiliser les ions négatifs et positifs dans le fluide de base, éliminant ainsi le besoin d'un filtre [287]. Certains types de nanofluides ont un point de congélation très bas, ce qui peut être considéré comme un avantage pour les piles à combustible fonctionnant dans des climats extrêmement froids. Enfin, grâce à leurs propriétés améliorées, ils permettent de réduire la taille des échangeurs de chaleur et les pertes parasites dans le système de refroidissement [288].

Refroidissement par changement de phase

Utilisation d'un matériau à changement de phase comme agent de refroidissement en utilisant sa chaleur latente pour dissiper l'énergie d'une pile. Elle offre certains avantages par rapport à la stratégie de refroidissement par eau en termes d'amélioration du taux d'élimination de la chaleur, de réduction du débit du liquide de refroidissement et des pertes de flux parasites, de réduction des besoins de pompage et de distribution plus uniforme de la température. Le refroidissement par changement de phase peut se faire par évaporation ou ébullition d'un fluide [289].

Au lieu de faire circuler de l'eau liquide dans des canaux de réfrigération, le refroidissement par évaporation est obtenu en injectant l'eau liquide directement avec les réactifs, c'est-à-dire l'air et l'hydrogène [290]. Au cours du processus, l'eau liquide injectée s'évapore, évacuant la chaleur et humidifiant les membranes de la pile PEMFC. La vapeur d'eau évacuée est ensuite dirigée vers un condenseur pour être refroidie et reconvertie

en eau liquide qui est stockée dans un réservoir pour une utilisation ultérieure [291]. Les avantages évidents de cette méthode de refroidissement sont que l'eau injectée remplit une double fonction de refroidissement et de mouillage des membranes sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des humidificateurs externes et des plaques de refroidissement séparées. Alors que le refroidissement à deux phases avec ébullition permet d'obtenir une capacité de refroidissement très élevée et est appliqué en utilisant un fluide de travail dont la température d'ébullition est relativement faible, de l'ordre de 60[°C] [292] [293].

5.1.2 Modalités de réutilisation de la chaleur

Ces dernières années, différentes manières d'utiliser la chaleur générée par la pile à combustible ont été étudiées. Comme l'extraction de l'hydrogène des hydrures métalliques [294]. Ces matériaux libèrent de l'hydrogène par une réaction endothermique appelée déshydrogénation. L'une des utilisations possibles de la chaleur résiduelle de la PEMFC est d'améliorer le taux de décharge de l'hydrogène à partir de l'hydrure métallique. Pour délivrer des quantités adéquates d'hydrogène, la température doit être maintenue dans une gamme de 20 à 30 [°C] [295]. Cependant, il est souvent difficile de maintenir la température dans la plage appropriée sans utiliser une source de chaleur externe. La chaleur résiduelle peut donc être utilisée pour augmenter la température et améliorer le taux de libération de l'hydrogène [296].

Une autre possibilité est l'application comme source de chaleur et d'énergie électrique simultanément pour les applications résidentielles [297]. Dans ces systèmes, la chaleur est stockée puis utilisée pour chauffer les pièces ou obtenir de l'eau chaude pour la douche, la lessive et le lavage. Le système de cogénération augmente l'efficacité et la durabilité du système. Ils permettent de réaliser d'importantes économies en termes de consommation d'énergie primaire et de diminuer considérablement les émissions de carbone par comparaison avec les centrales/chaudières à gaz classiques [298].

La chaleur résiduelle de la PEMFC peut être utilisée à des fins de refroidissement en alimentant des refroidisseurs qui ont besoin de basses températures pour fonctionner, comme les refroidisseurs à absorption et à adsorption. Certaines recherches ont montré la possibilité de récupérer la chaleur résiduelle de la PEMFC dans un refroidisseur à absorption en désorbant le réfrigérant de l'absorbeur à des fins de réfrigération [299].

La dernière option consiste à utiliser des cycles thermodynamiques spéciaux pour produire de l'énergie électrique supplémentaire. Appliquant les principes de fonctionnement du cycle de Rankine classique, mais employant un fluide de travail à faible point d'ébullition, le plus souvent du butane ou du propane, qui peut fonctionner dans une plage de température de 65 à 250 [°C] dans l'évaporateur. Le cycle ORC simple se compose d'un évaporateur, d'un condenseur, d'une turbine et d'une pompe. La chaleur résiduelle de la PEMFC est utilisée dans l'évaporateur pour chauffer le fluide de travail qui est converti à l'état gazeux et fait ensuite tourner une turbine reliée à un générateur électrique [300].

En complément des cycles de puissance, le générateur thermoélectrique (TEG) peut être utilisé pour convertir la chaleur résiduelle de la PEMFC en énergie électrique. Le TEG

transforme directement le flux de chaleur en énergie électrique en utilisant des matériaux semi-conducteurs à haute conductivité électrique et à faible conductivité thermique par effet Seebeck. Un TEG standard peut fonctionner avec une température de plaque chauffante de 60 à 180 [°C] [301].

5.2 Conception d'un système de cogénération à base de piles à combustible

Le développement d'un meilleur système de cogénération nécessite l'optimisation de l'ensemble du système. Bien que le système de cogénération soit théoriquement meilleur qu'un système séparé, le problème du coût élevé du développement des piles à combustible doit être résolu par une conception adéquate du système. Dans l'optimisation de la conception, plusieurs étapes doivent être suivies comme lignes directrices : modélisation des composants, choix des critères d'évaluation, conception du système de contrôle et gestion, et optimisation de la conception globale. Ces directives peuvent être appliquées à n'importe quelle application et à n'importe quel composant du système pour obtenir un système de cogénération optimal [84] , [83].

A- Modélisation des composants du système.

Pour analyser les performances d'un système de cogénération, il faut d'abord modéliser les composants du système. La partie modélisation est toujours associée à la validation du composant de cogénération avant sa vérification et son optimisation. Avec certaines hypothèses et simplifications utilisées, le modèle de composant peut valider les performances du système entier. En tant que, la modélisation de la pile à combustible est essentielle pour analyser le comportement du composant dans la production d'énergie et de chaleur pour le système de cogénération. La modélisation des éléments de stockage et de consommation thermique est également fondamentale. Du fait de la difficulté d'intégrer plus de deux composants et de l'application de stratégies opérationnelles, les modèles doivent être simplifiés avec la conséquence d'une précision réduite [86].

B- Critères d'évaluation.

Au moment de la planification d'un système de cogénération, un, deux ou plusieurs critères sont utilisés comme objectif de conception. D'après la littérature, les critères basés sur l'énergie, l'économie et l'environnement sont couramment utilisés dans la conception de la cogénération pour l'évaluation de différentes configurations, l'analyse des paramètres, la gestion de l'énergie et l'optimisation du système. Les paramètres multicritères sont utilisés pour évaluer le système afin de traiter plus d'un critère à satisfaire [302].

C- Contrôle et gestion du système.

Le contrôle approprié contribue de manière importante à diminuer la quantité d'énergie inutilisée générée. Une gestion optimale de l'énergie permet de réduire la consommation d'énergie primaire et les coûts d'exploitation. Les stratégies opérationnelles, qui ont été rapportées dans la littérature, impliquent le contrôle et la gestion de la pile, des dispositifs de chauffage/refroidissement, des stockages et également des mécanismes de répartition entre les composants pour répondre aux demandes de charge. Les contrôles sont également capables de réduire la capacité des composants, réduisant ainsi les coûts d'investissement et d'exploitation. L'approche de la gestion de l'énergie en relation avec le contrôle du stockage peut également améliorer la fiabilité du système en évitant les défauts et en utilisant l'énergie excédentaire générée du côté de l'approvisionnement [303].

D- Optimisation du système sur la base des résultats.

Finalement, l'analyse des résultats de la simulation permet une optimisation en fonction des objectifs atteints. L'optimisation implique une amélioration de la stratégie d'exploitation, des paramètres de fonctionnement et de la taille des composants de la cogénération. Ces trois objectifs de conception sont des variables importantes dans l'augmentation des performances globales du système. L'optimisation peut conduire à une réduction de la consommation de carburant, des coûts de carburant ou des émissions de carbone. L'analyse des résultats permet d'éviter le surdimensionnement ou le sous-dimensionnement du système pour des applications et des besoins énergétiques spécifiques [85].

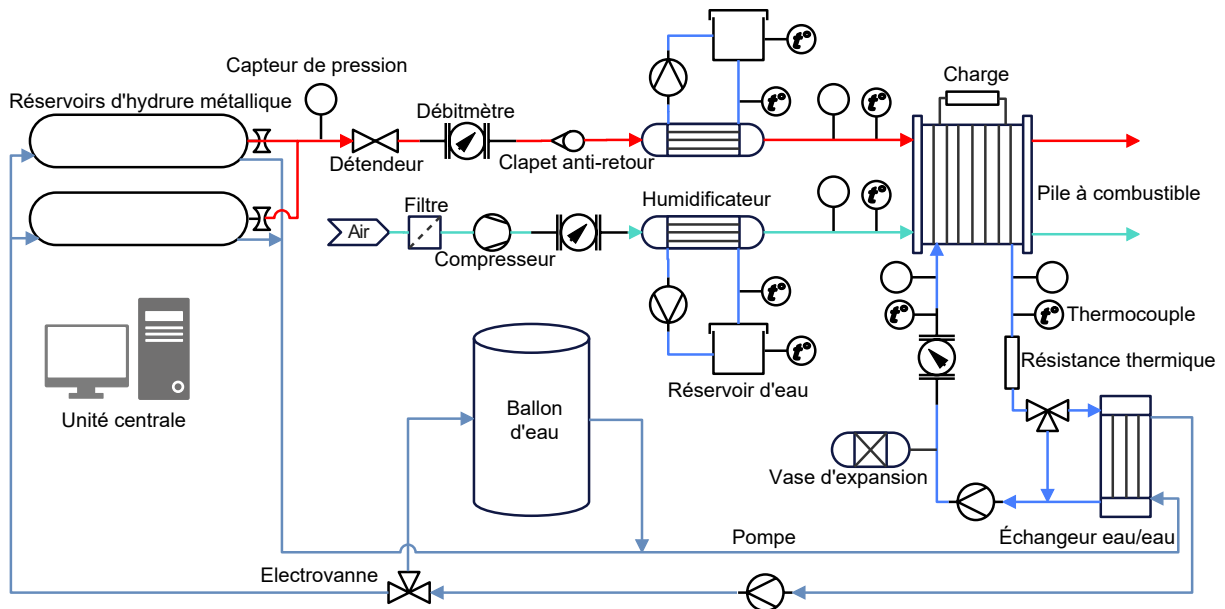


FIGURE 5.1 – PID du système à étudier (Piping and Instrumentation Diagram)

Sur la base des étapes mentionnées précédemment, qui seront développées en profondeur dans les sections suivantes. Il est proposé d'analyser le cas de la Figure 5.1, où une pile à combustible PEM à 12 cellules d'une puissance nominale de $650W$ et deux réservoirs parallèles MH à base de $LaNi_5$ d'une capacité théorique de $150g$ chacun. Couplés, ils forment un système de réciprocity dans lequel l'hydrogène pour la pile provient du réservoir d'hydrure métallique, tandis que la chaleur nécessaire pour que la réaction se produise provient de la réaction de la pile.

5.3 Modélisation des composants du système

Le Chapitre 4 a analysé les performances de la pile à combustible PEM : puissance, tension, production de chaleur, alimentation en combustible et oxydant [138]. Les Chapitres 2 et 3 ont analysé le comportement des réservoirs à hydrure métallique, en examinant leur comportement thermique, la pression de fonctionnement et la quantité d'hydrogène disponible. Sur la base des dimensions des deux systèmes et des résultats expérimentaux, le couplage des deux systèmes est faisable [304]. Toutefois, pour évaluer cette solution, le système sera modélisé en analysant la faisabilité du dispositif de couplage thermique et en calculant la demande de chaleur du réservoir MH (nécessaire pour améliorer son taux de décharge d'hydrogène au niveau requis par la pile à combustible PEM) [305]. Le modèle sera également utilisé pour estimer la température constante de l'empilement de piles à combustible afin de comprendre s'il est possible d'atteindre un fonctionnement à $60 - 80[^\circ C]$ dans l'empilement de piles à combustible [306]. Certains résultats clés du modèle seront la quantité de chaleur à extraire de la pile à combustible PEM, la demande de chaleur MH (c'est-à-dire pour atteindre un certain niveau de taux d'approvisionnement en hydrogène) et la capacité de transfert de chaleur [307] [308] [87].

5.3.1 Réservoir d'hydrure métallique

Pour la modélisation du réservoir d'hydrure métallique, les équations décrivant son comportement ont été analysées au Chapitre 3. En particulier, le processus qui intéresse dans cette étude est la désorption de l'hydrogène, c'est-à-dire la soustraction de l'hydrogène de l'intérieur de l'alliage [309]. Le modèle considère les bilans de chaleur et de masse qui s'appliquent aussi bien à l'hydrure métallique qu'à l'hydrogène gazeux à l'intérieur du réservoir, en tenant compte du transfert de chaleur depuis l'extérieur grâce à un coefficient de transfert de chaleur supposé constant. Un résumé de toutes les équations se trouve dans le Tableau 5.2 [310].

Définition	Équation	Référence
Bilan massique du gaz	$\left(\frac{V_{tank}}{V_{MH}} - 1 + \xi\right) \frac{d\rho_g}{dt} = k_r - \frac{\dot{m}_{H_2}}{V_{MH}}$	(3.2)
Bilan massique du solide	$(1 - \xi) \frac{d\rho_s}{dt} = k_r$	(3.3)
Cinétique de désorption	$k_r = C_d * exp\left(\frac{-E_d}{T_{MHR}}\right) \left(\frac{P_g - P_{eq}}{P_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_0)$	(3.4)
Pression de l'hydrogène dans le réservoir	$P_g = \frac{R\rho_g T_{MH}}{M_{H_2}}$	(3.5)
Pression d'équilibre	$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{T_{MHR}} + \frac{-\Delta S}{T_{MH}}$	(3.6)
Pression d'équilibre expérimentale	$P_{eq} = f(wt\%) exp\left[\frac{- \Delta H }{R} \left(\frac{1}{T_{MH}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$	(3.7)
Masse d'hydrogène	$m_{H_2} = \int_0^t \dot{m}_{H_2} dt$	(2.3)
Capacité gravimétrique	$wt\% = \frac{m_{H_2}}{(m_{MH} + m_{H_2})} * 100$	(3.9)
Bilan énergétique	$(\xi\rho_g C p_g + (1 - \xi)\rho_s C p_s) \frac{dT_{MH}}{dt} = Q - k_r \frac{\Delta H}{M_{H_2}}$	(3.10)
Chaleur échangée	$Q' = \frac{\dot{m}_w C p_w}{V_{MH}} (T_{w_{in}} - T_{MH}) (1 - e^{-\frac{K_u \pi D L}{\dot{m}_w C p_w}})$	(3.12)

TABLE 5.2 – Équations du réservoir d'hydrure métallique

Le Tableau 5.3 indique les valeurs des différents paramètres nécessaires à définir le modèle pour qu'il soit utilisable. Il convient de préciser que ces valeurs ont été estimées expérimentalement en appliquant l'algorithme stochastique appelé PSO, selon la méthode présentée au Chapitre 3. La population de particules utilisée était de 100 avec un total de 50 itérations. L'erreur relative totale obtenue est inférieure à 2% par rapport aux résultats expérimentaux. Les valeurs sont présentées pour l'état sain et l'état dégradé du même réservoir d'hydrure métallique [311].

Paramètres	Définition	État		Unités
		Sain	Dégradé	
ξ	Porosité	0.5021	0.3553	-
P_0	Pression initiale	1	1	[bar]
T_0	Température initiale	293.15	293.15	[K]
C_d	Constante de la vitesse de la réaction	9.970	7.996	[1/s]
E_d	Energie d'activation	16.510	16.193	[kJ/mol]
ρ_{ss}	Masse volumique initiale du solide	8400	8400	[kg/m ³]
ρ_0	Masse volumique du solide à saturation	8473	8446	[kg/m ³]
R	Constante des gaz	8.314	8.314	[J/molK]
Cp_s	Capacité calorifique du solide	419	419	[J/kgK]
Cp_g	Capacité calorifique de H_2	14890	14890	[J/kgK]
Cp_w	Capacité calorifique de l'eau	4186	4186	[J/kgK]
m_{MH}	Masse de l'alliage	11.5	11.5	[kg]
M_{H_2}	Masse molaire de H_2	2	2	[g/mol]
ΔH_{des}	Enthalpie de réaction	31800	13856	[J/mol]
	Erreur de simulation	1.8095	1.503	[%]

TABLE 5.3 – Valeurs prises par les paramètres du modèle de réservoir d'hydrure métallique

5.3.2 Pile à combustible

L'objectif principal de la modélisation des piles à combustible est de se focaliser sur le calcul de la quantité de chaleur produite par la pile à un point de fonctionnement donné. Pour ce faire, la tension de la pile à combustible PEM (déjà abordée au chapitre 4) peut être décrite par une courbe de polarisation, qui peut être calculée en utilisant l'équation de Nernst et les pertes, comprenant les pertes d'activation, les pertes ohmiques et les pertes de concentration. Chacune de ces pertes affecte la tension de la cellule dans différentes régions de la courbe de polarisation [312] [313]. Un résumé des équations est donné dans le Tableau 5.4.

Définition	Équation	Référence
Nerst	$E = 1.229 - 0.85 * 10^{-3}(T_{pac} - 298.15) +$ $+ 4.3085 * 10^{-5} T_{pac} [\ln(p_{H_2}) + 1/2 \ln(p_{O_2})]$	(4.10)
Polarisation d'activation	$v_{active} = \varsigma_1 + \varsigma_2 T_{pac} + \varsigma_3 T_{pac} [\ln(C_{O_2})] + \varsigma_4 T_{pac} [\ln(I)]$	(4.11)
Concentration de O_2	$C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{5.08 * 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T_{pac}}\right)}$	(4.12)
Polarisation résistive	$v_{ohmique} = I * (R_e + R_p)$	(4.13)
Résistance protonique	$R_p = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{I}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T_{pac}}{303} \right)^2 \left(\frac{I}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[14 - 0.634 - 3 \left(\frac{I}{A} \right) \right] \exp\left(4.18 \left[\frac{T_{pac} - 303}{T_{pac}} \right] \right)} \frac{\iota}{A}$	(4.14)
Polarisation de concentration	$v_{concentration} = \frac{T_{pac}}{2F} \ln \left(\frac{I_{max} - I}{I_{max}} \right)$	(4.15)
Tension réelle	$V = E - v_{active} - v_{ohmique} - v_{concentration}$	(4.16)
Puissance électrique	$P_{elec} = V * I * N$	(4.18)
Puissance thermique théorique	$P_{ther} = (E^o - V) * I * N$	(4.18)

TABLE 5.4 – Équations du modèle de pile à combustible

En appliquant les méthodes présentées au Chapitre 3, l'algorithme stochastique appelé algorithme générique a été utilisé pour estimer les paramètres présentés dans le Tableau 5.5 sur la base des résultats expérimentaux présentés au Chapitre 4. Pour l'estimation, une population de 200 gènes a été utilisée avec un total de 50 itérations, permettant une estimation avec une erreur relative inférieure à 1,5% par rapport à la tension obtenue expérimentalement. Les valeurs présentées concernent à la fois l'état sain et l'état dégradé [314].

Paramètre	Définition	État		Unité
		Sain	Dégradé	
N	Nombre de cellules	12	12	
A	Surface active	196	196	cm^2
T_{amb}	Température ambiante	293.15	293.15	K
M_{H_2}	Masse molaire de l'hydrogène	2	2	g/mol
M_{H_2O}	Masse molaire de l'eau	18	18	g/mol
M_{O_2}	Masse molaire de l'oxygène	32	32	g/mol
R_{elec}	Résistance électrique	2.87e-4	2.3e-3	Ω
ς_1	Coefficient semi-empirique	-1.15	-1.18	
ς_2	Coefficient semi-empirique	3.12e-3	3.15e-3	
ς_3	Coefficient semi-empirique	9.38e-5	8.93e-5	
ς_4	Coefficient semi-empirique	-1.83e-4	-1.69e-4	
λ_{O_2}	Stoechiométrie de l'oxygène	2.00	2.00	
λ_{H_2}	Stoechiométrie de l'hydrogène	1.30	1.30	
	Fraction molaire O_2	0.21	0.21	
	Erreur de simulation	0.844	1.274	[%]

TABLE 5.5 – Valeurs prises par les paramètres du modèle de pile à combustible

5.3.3 Système de redistribution de la chaleur

Dans cette section, le système de redistribution de la chaleur est décrit. L'énergie électrique est consommée par une charge électronique et l'énergie thermique (Q_{PaC}) est extraite de la pile par le système de refroidissement à eau qui constitue le circuit primaire, transférée à travers l'échangeur de chaleur, en premier lieu aux réservoirs à hydrure métallique (Q_{MH}) via le circuit d'eau secondaire. La chaleur restante (Q_{bec}) est transférée à un ballon d'eau chaude [315] [316].

L'eau du circuit primaire, qui circule dans la pile à combustible, est de l'eau déminéralisée avec une conductivité électrique inférieure à 5 [$\mu S/cm$]. Il est important de le préciser car une valeur de conductivité plus élevée peut conduire à des problèmes dans la pile à

combustible. La pompe qui entraîne l'eau dans le circuit primaire fonctionne à un débit constant avec une valeur de $m_{w1} = 5 [l/min]$. Pour réguler la température, la chaleur est redirigée au moyen d'une électrovanne à trois voies. Si la température est inférieure à la valeur souhaitée ($T_{PaC} < 338.15 [K]$), l'électrovanne redirige la chaleur vers la pile, permettant ainsi à la température interne d'augmenter. En revanche, si la température dépasse la valeur souhaitée ($T_{PaC} > 338.15 [K]$), l'électrovanne s'ouvre proportionnellement (β), redirigeant le flux vers l'échangeur de chaleur, refroidissant l'eau déminéralisée, et par conséquent réfrigérant le liquide qui entre dans la pile, ce qui rétablit la température à la valeur de référence, lui permettant de fonctionner correctement [317]. Les équations sont :

$$m_{PaC} * cp_{PaC} \frac{dT_{PaC}}{dt} = Q_{PaC} - Q_{w1} \quad (5.1)$$

$$T_{PaC} = \frac{1}{m_{PaC} * cp_{PaC}} \int [(1.253 - V)I * N - m_{w1} * cp_{w1}(T_{PaC} - T_{PaC.in})] dt \quad (5.2)$$

$$T_{PaC.in} = \frac{1}{m_{w1} * cp_{w1}} [\beta * m_{w1} * cp_{w1} * T_{w1.out} + (1 - \beta) * m_{w1} * cp_{w1} * T_{PaC}] \quad (5.3)$$

où m_{PaC} est la masse de la pile à combustible, m_{w1} le débit de l'eau, cp le pouvoir calorifique, V et I la tension et le courant respectivement ; T_{PaC} la température d'entrée de l'eau dans la pile ; et $T_{PaC.in}$ la température de la pile à combustible qui est considérée comme la température d'entrée de l'échangeur de chaleur $T_{w1.in}$.

Le circuit primaire est couplé thermiquement au circuit secondaire au moyen d'un échangeur de chaleur à plaques parallèles à contre-courant. La chaleur qui arrive dans l'échangeur de chaleur dépend de l'ouverture de l'électrovanne, cette ouverture peut être représentée par le coefficient β qui peut prendre la valeur de $[0 - 1]$, où (0) complètement fermé et (1) complètement ouvert. Les équations pour calculer la chaleur transférée au circuit primaire ($Q_{transmis}$) et la température à la sortie de l'échangeur de chaleur pour le circuit primaire ($T_{w1.out}$) sont les suivantes :

$$m_{w1} * cp_{w1} \frac{dT_{w1.out}}{dt} = \beta * Q_{w1} - Q_{transmis} \quad (5.4)$$

$$T_{w1.out} = \frac{1}{m_{w1} * cp_{w1}} \int [\beta * m_{w1} * cp_{w1}(T_{w1.in} - T_{w1.out}) - h_{transfert}(T_{w1.out} - T_{w2.out})] dt \quad (5.5)$$

La chaleur transférée au circuit secondaire par l'échangeur de chaleur ($Q_{transmis}$) est ensuite redirigée vers deux cibles différentes au moyen d'une pompe dont le débit est de $m_{w2} = 2,75 [l/min]$, et d'une autre électrovanne. Le premier, qui a la priorité sur l'autre, est celui des réservoirs d'hydrure métallique (Q_{MH}). La chaleur restante est transférée au ballon d'eau chaude (Q_{bec}). La distribution de la chaleur se fait de la même manière

au moyen d'une électrovanne proportionnelle à trois voies ($\alpha \in [0 - 1]$), dont le critère de contrôle est la pression, qui sera présentée ultérieurement. Les équations représentant le bilan thermique du côté secondaire de l'échangeur de chaleur, la température de l'eau sortant de l'échangeur de chaleur du côté secondaire ($T_{w2.out}$), la chaleur requise par les réservoirs (Q_{MH}) et la chaleur à stocker dans la le ballon d'eau chaude (Q_{bec}) peuvent être exprimées comme suit :

$$m_{w2} * cp_{w2.out} \frac{dT_{w2}}{dt} = Q_{transmis} - Q_{MH} - Q_{bec} \quad (5.6)$$

$$T_{w2.out} = \frac{1}{m_{w2} * cp_{w2.out}} \int [h_{transfert}(T_{w1.out} - T_{w2.out}) - Q_{MH} - Q_{bec}] dt \quad (5.7)$$

$$Q_{MH} = \dot{m}_{H_2} \frac{\Delta H}{M_{H_2}} = \alpha * Q_{transmis} \quad (5.8)$$

$$Q_{bec} = m_{bec} * cp_{w2} \Delta T_{bec} = (1 - \alpha) * Q_{transmis} \quad (5.9)$$

où \dot{m}_{H_2} est le débit d'hydrogène; ΔH est la variation d'enthalpie; M_{H_2} est la masse molaire d'hydrogène; et $h_{transfert}$ est le coefficient de transfert de chaleur.

5.4 Critères d'évaluation

Le cas proposé peut avoir de multiples approches à analyser, de l'humidité dans la membrane, la qualité de l'air, la réutilisation des gaz à la sortie de la pile, entre autres [318]. C'est pourquoi il est nécessaire de fixer certains critères ou objectifs d'étude [319]. Dans les 3 sous-sections suivantes, 3 approches ont été définies, à suivre à tout moment et à superviser, indépendamment de l'existence ou non d'une dégradation des performances des composants [320].

5.4.1 Débit et pression de l'hydrogène

Un des paramètres à surveiller et à assurer une correcte exécution est l'alimentation en hydrogène du circuit anodique. Le débit doit être proportionnel au courant, où la constante de proportionnalité dépendrait de la stœchiométrie fixée, qui pour cette pile devrait avoir une valeur comprise entre 1,2 et 1,4. D'autre part, la pression doit être maintenue entre les valeurs optimales pour le fonctionnement, une pression élevée peut endommager la membrane car la différence de pression par rapport au côté cathodique ne doit pas dépasser 500 mbar. Une pression trop faible peut conduire à une diminution considérable des performances. Pour ce système, la plage de pression admissible est comprise entre 1,2 et 2 bar [321].

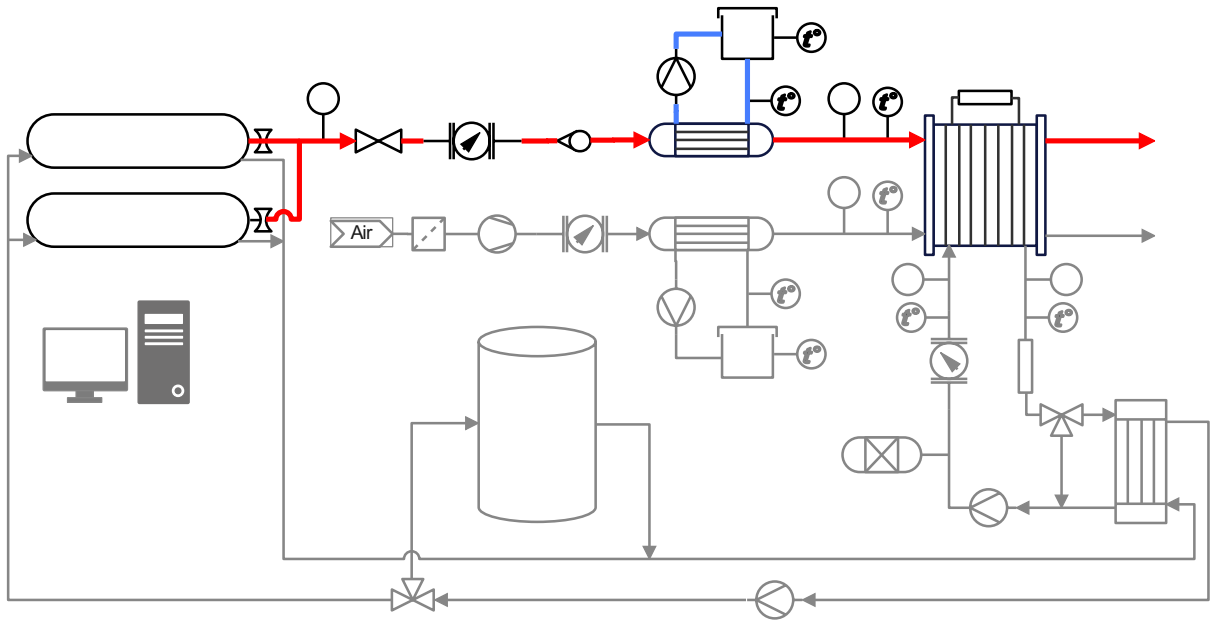


FIGURE 5.2 – Circuit d'hydrogène de la source (les réservoirs) à la consommation (la pile)

La Figure 5.2 présente en rouge le circuit d'hydrogène et tous les composants impliqués. En analysant de gauche à droite, tout d'abord les réservoirs d'hydrure métallique en parallèle qui sont la source de l'hydrogène. La pression fluctue en fonction de la quantité d'hydrogène stockée et de la température de l'hydrure, c'est pourquoi il existe un détendeur qui réduit la pression à un maximum de 1,8 bar. Le débit est régulé par le débitmètre, suivi d'un clapet anti-retour pour diriger le flux dans une seule direction à tout moment. Le gaz est ensuite conditionné en passant par un humidificateur où sa température est augmentée de manière à ce que la différence de température par rapport à la pile ne soit pas si importante qu'elle perturbe le fonctionnement. D'autre part, une certaine quantité d'eau est ajoutée au gaz dans l'humidificateur afin que la membrane soit humidifiée et que le transport ionique soit effectué [89].

5.4.2 Température de la pile à combustible

La gestion et le contrôle de la température de la pile à combustible est essentielle pour son bon fonctionnement [322]. Une température supérieure à la valeur maximale indiquée par le fabricant entraîne une réduction de la tension en raison de la hausse de la résistance protonique, car la membrane commence à se dessécher. En revanche, une température trop basse peut provoquer un excès d'eau dans les cellules qui limite l'accès aux molécules d'oxygène et la réaction est perturbée, ce qui entraîne une baisse de la tension. C'est pourquoi la plage de température pour cette pile est de 60 à 75 [°C] [323].

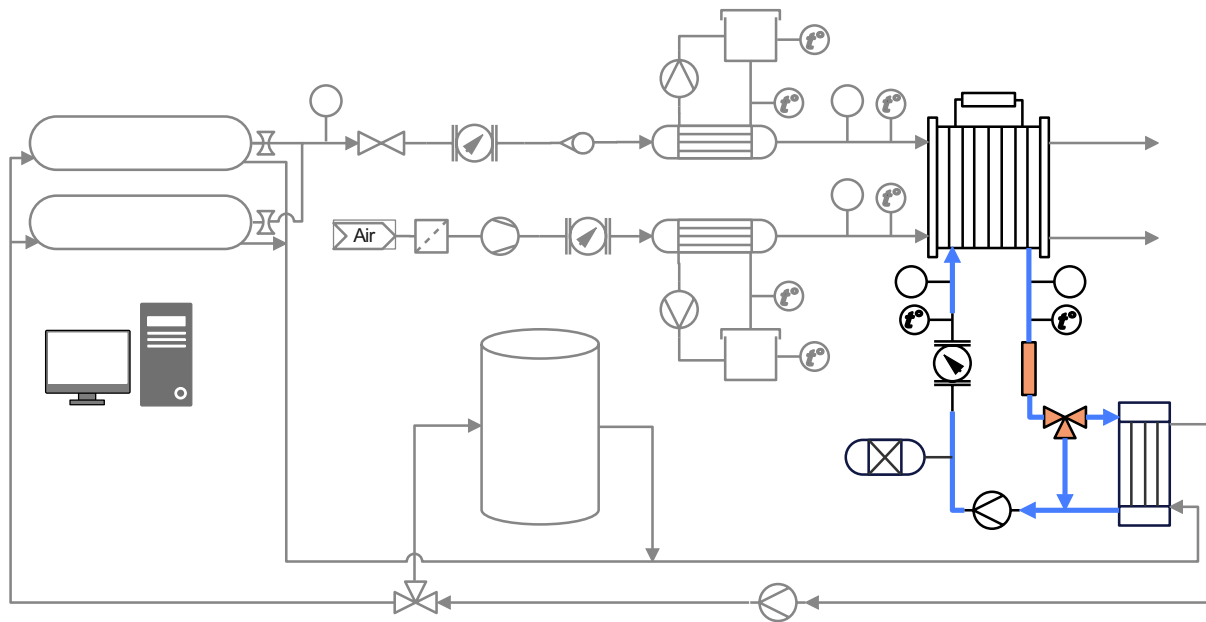


FIGURE 5.3 – Circuit de refroidissement de la pile

La Figure 5.3 montre en bleu le circuit qui permet de maintenir la température à une valeur prédéfinie dans le système de contrôle. Au démarrage d'une pile à combustible, sa température est égale à la température ambiante, il est donc nécessaire de la ramener à sa température de fonctionnement avant de laisser entrer l'air et l'hydrogène. Un élément chauffant de 2500 W est utilisé pour le préchauffage. Lorsque la réaction commence à produire de la chaleur, une électrovanne motorisée à 3 voies se charge de la gestion de la chaleur [324]. Le paramètre utilisé comme contrôle est la température de sortie du circuit d'eau désionisée. Dans le cas où la température est inférieure à la valeur souhaitée, l'électrovanne coupe le flux d'eau vers l'échangeur de chaleur et le redirige vers la pile, réinjectant toute la chaleur. Au contraire, si la température dépasse la valeur souhaitée, un certain pourcentage du débit est redirigé vers l'échangeur de chaleur [325].

5.4.3 Chaleur du réservoir d'hydrure métallique

Comme nous l'avons vu au Chapitre 4, la chaleur excédentaire issue de la réaction de la pile à combustible peut être dissipée dans l'environnement au moyen d'un radiateur, ce qui est généralement le cas dans les véhicules électriques à pile à combustible. Dans cette étude de cas, cependant, le circuit secondaire de l'échangeur de chaleur à plaques parallèles (type eau/eau à contre-courant) lie la chaleur du circuit primaire, qui est également la chaleur extraite de la pile à combustible, en négligeant les pertes thermiques. Cette chaleur est redirigée en priorité vers les réservoirs d'hydrure métallique [296]. Il fournit la chaleur nécessaire pour assurer la réaction de désorption de l'hydrogène. Pour la quantité de chaleur à transférer, deux critères peuvent être appliqués : d'une part, on peut s'assurer

que les réservoirs sont maintenus à une température souhaitée et que la pression varie, ou bien on peut fixer une pression souhaitée et faire varier la température [326].

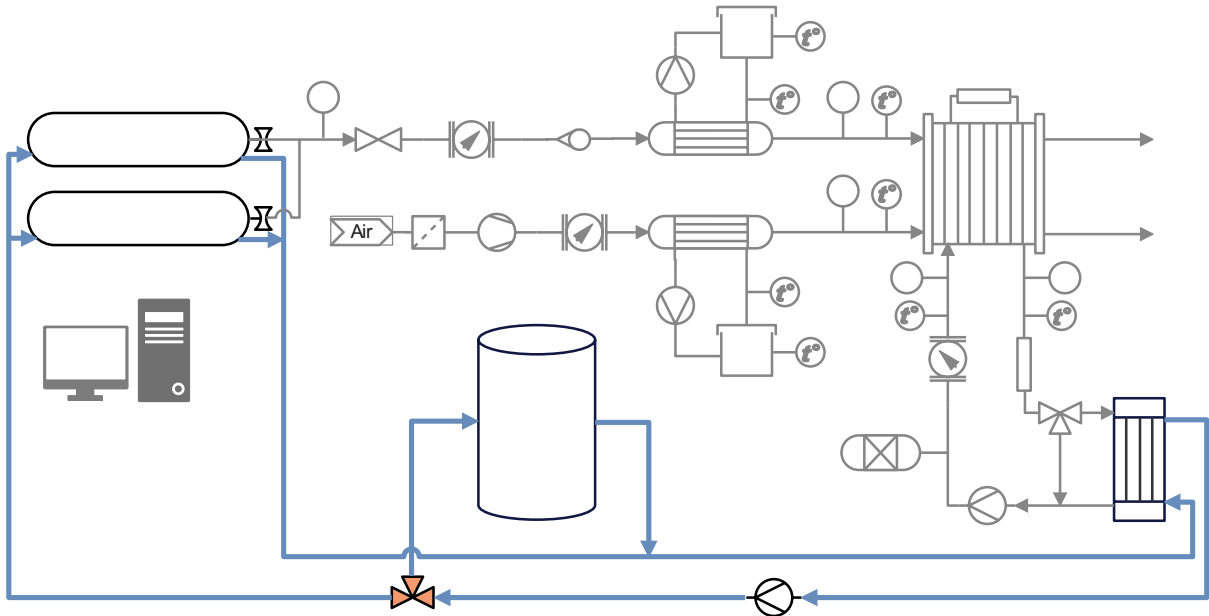


FIGURE 5.4 – Circuit de redistribution de la chaleur

La Figure 5.4 montre en bleu le circuit d'eau secondaire reliant l'échangeur de chaleur aux réservoirs d'hydrure métallique et en parallèle à un ballon d'eau chaude. De telle sorte que l'énergie interne de l'hydrogène soit utilisée au maximum et que l'efficacité totale du système soit augmentée [327].

5.5 Système de contrôle

Le terme "système de contrôle" fait référence à un ensemble de dispositifs capables de gérer, commander, diriger ou maintenir le comportement du système dans une plage de fonctionnement désirée [328]. Depuis l'invention du premier régulateur mécanique à rétroaction jusqu'à aujourd'hui, les méthodes de contrôle ont varié. Actuellement, la commande numérique s'est imposée dans la plupart des applications, permettant la mise en œuvre de techniques allant de la commande proportionnelle à des techniques avancées telles que la commande prédictive, adaptative, par réseau neuronal, en cascade et en logique floue [329]. Cependant, dans la plupart des applications industrielles, le régulateur PID est suffisant pour répondre aux exigences souhaitées. La facilité de réglage de ses paramètres et la mise en œuvre en temps réel sont des avantages majeurs qui permettent son utilisation à grande échelle dans l'industrie [330].

Pour le fonctionnement correct d'un PID, un capteur est nécessaire pour mesurer l'état du système (thermocouple, capteur de pression), un contrôleur pour générer le signal de commande qui agit sur l'actionneur et un actionneur qui assure l'objectif du contrôle

souhaité (moteur, électrovanne), comme l'indique la Figure 5.5. Le capteur fournit un signal au contrôleur, qui représente le point actuel du système $y(t)$. Le contrôleur reçoit également un signal externe qui représente la valeur à atteindre $r(t)$. Ce signal est appelé point de consigne ou point de référence, qui est de même nature et possède la même plage de valeurs que le signal fourni par le capteur. Le signal de consigne actuel est soustrait du signal de consigne, ce qui permet d'obtenir le signal d'erreur $e(t)$, qui détermine à chaque instant la différence entre la valeur souhaitée (consigne) et la valeur mesurée. Le signal d'erreur est utilisé par chacun des 3 composants du contrôleur PID. Les 3 signaux additionnés constituent le signal de sortie que le contrôleur utilisera pour commander l'actionneur. Le signal résultant de la somme de ces trois est appelé la variable manipulée $u(t)$ et peut ou non être appliqué directement à l'actionneur, dans certains cas il doit être transformé pour être compatible avec l'actionneur utilisé [331].

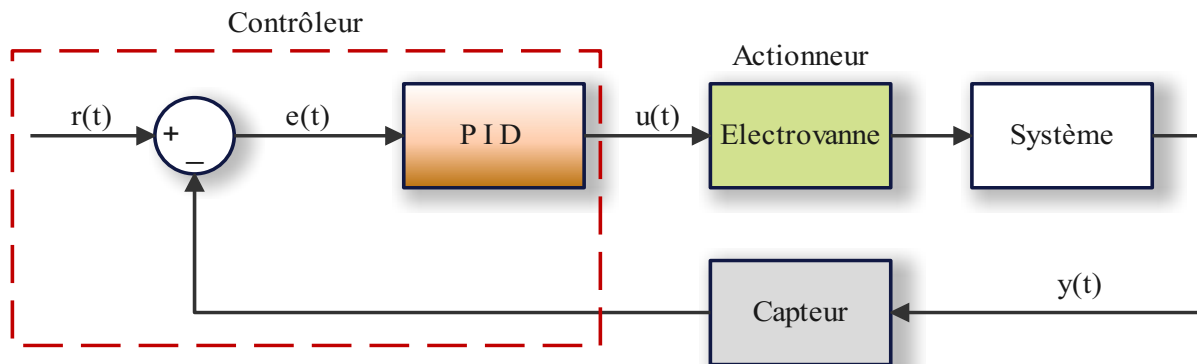


FIGURE 5.5 – Schéma général de la régulation au moyen d'un contrôleur PID

Les trois composants d'un contrôleur PID sont la partie proportionnelle, l'action intégrale et l'action dérivée, comme le montre l'expression mathématique suivante [332]. L'influence que chacun des termes a sur la somme finale est donnée par chacune de leurs constantes (K_p , K_i , K_d). La boucle de régulation a pour but de corriger les effets des perturbations de manière efficace et dans le temps le plus court possible.

$$e(t) = r(t) - y(t) \quad (5.10)$$

$$u(t) = K_p * e(t) + K_i \int_0^t e(\tau) d\tau + K_d * \frac{de(t)}{dt} \quad (5.11)$$

Le premier terme est le facteur proportionnel formé par le produit du signal d'erreur ($e(t)$) et d'une constante (K_p) pour amener l'erreur en régime permanent proche de zéro. Ces valeurs seront optimales uniquement sur une certaine partie de la gamme totale, sachant que les valeurs optimales sont différentes pour chaque région. Il existe une limite

à la constante à laquelle le système atteint des valeurs supérieures à celles souhaitées et à laquelle une sur-oscillation peut se produire. Dans ce terme, le temps n'a aucune influence, par conséquent, la meilleure façon de résoudre l'erreur permanente est de faire en sorte que le système contienne un composant qui prenne en compte la variation par rapport au temps, comme c'est le cas des actions intégrales ou dérivées [333].

Le second terme est l'action intégrale, qui vise à réduire et à éliminer l'erreur en régime permanent causée par des perturbations externes qui ne peuvent être corrigées par la commande proportionnelle. Il agit lorsqu'il y a un écart entre la variable et le point de consigne, en intégrant cet écart dans le temps et en le multipliant par une constante (K_i). La commande intégrale est utilisée pour éviter l'inconvénient du décalage de la bande proportionnelle [334].

Le dernier terme est l'action dérivée et se manifeste lorsqu'il y a un changement dans la valeur absolue de l'erreur. Sa fonction est de maintenir l'erreur au minimum en la corrigeant proportionnellement au même rythme qu'elle se produit. Elle est dérivée par rapport au temps et multipliée par une constante (K_d). Il est important d'adapter la réponse du contrôle aux changements du système car une dérivée plus grande correspond à un changement plus rapide et le contrôleur peut répondre en conséquence [335].

La Figure 5.6 montre une représentation des différents composants impliqués dans la régulation et la distribution du fluide caloporteur dans tout le système pour un fonctionnement approprié.

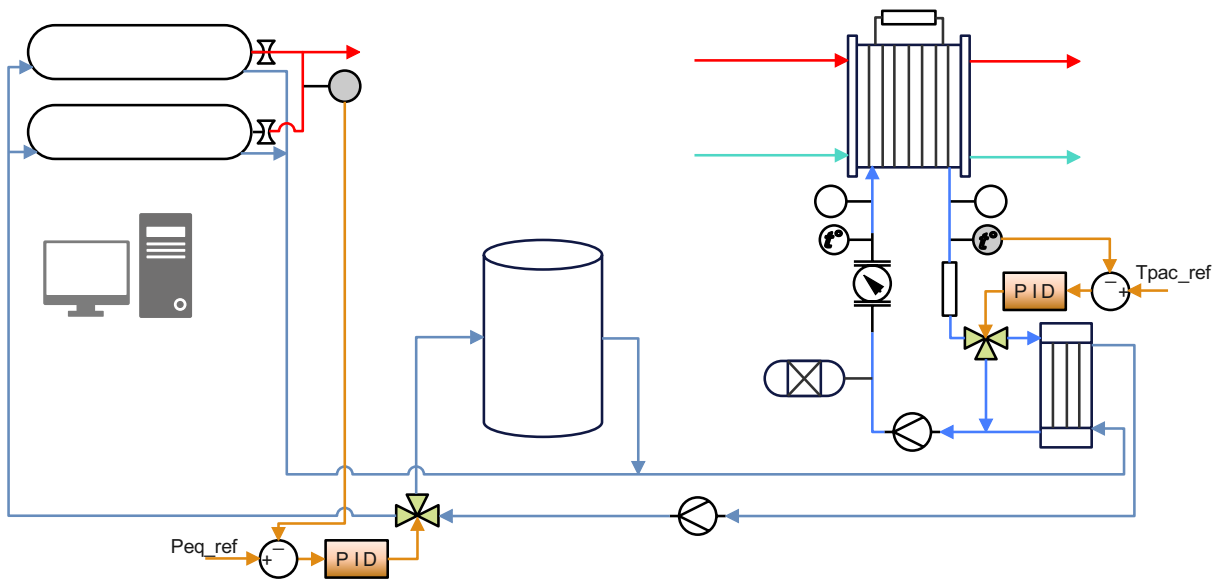


FIGURE 5.6 – Schéma représentatif du contrôle appliqué

La Figure 5.6 montre les capteurs utilisés pour déterminer l'état des sous-systèmes, qui sont le capteur de pression à la sortie du réservoir d'hydrure métallique et le thermocouple à la sortie du circuit de refroidissement de la pile. En d'autres termes, ce qui est mesuré est la pression et la température correspondante. Les actionneurs sont les deux électrovannes 3

voies situées dans chaque circuit permettant la gestion des fluides. Les signaux de référence étaient la pression souhaitée à l'entrée de la pile, qui a été fixée à 1.7 [bar], et la température à laquelle la pile doit fonctionner, qui est de 65 [°C].

Une précision doit être apportée concernant la décision d'utiliser comme critère de contrôle la pression à la sortie des réservoirs et non leur température. Ceci est dû à l'objectif d'optimiser au maximum la ressource thermique, puisque c'est vrai que le critère de contrôle de la température fonctionne correctement et il y a des travaux dans la littérature scientifique qui le prouvent, mais cela signifie que la pression d'hydrogène est une conséquence de la température de consigne et de la capacité gravimétrique. Ce qui implique une consommation de chaleur plus élevée. Dans ce cas, il a été décidé de contrôler la pression en fonction des besoins de la pile et la température varie pour assurer la pression [336].

Le réglage des paramètres PID est nécessaire pour s'assurer que la boucle de contrôle corrige les effets des perturbations de manière efficace et en un minimum de temps. Ajuster une boucle de contrôle signifie régler les paramètres du système de commande aux valeurs optimales pour la réponse souhaitée du système. Dans le cas où les paramètres du contrôleur PID (le gain de la proportionnelle, de l'intégrale et de la dérivée) sont mal choisis, cela peut conduire à un fonctionnement instable du système [337]. Il existe différentes méthodes de réglage, la plus courante est la méthode de Ziegler–Nichols [338]. En continuité avec les méthodes utilisées et en utilisant les algorithmes d'optimisation stochastique utilisés au Chapitre 3, le Tableau 5.6 montre les valeurs prises par les différents coefficients pour les régulateurs d'électrovannes.

Composant	Coefficients		
	K_p	K_i	K_d
Electrovanne du circuit primaire	8	2e-4	70
Electrovanne du circuit secondaire	25	0	33
Erreur relative	1.36%		

TABLE 5.6 – Valeurs des différents coefficients pour les contrôleurs d'électrovannes

5.6 Analyse des résultats

La Figure 5.7 présente le modèle créé dans Simulink/Matlab avec chacun des différents blocs qui représentent les différents composants fondamentaux pour le fonctionnement correct du système proposé.

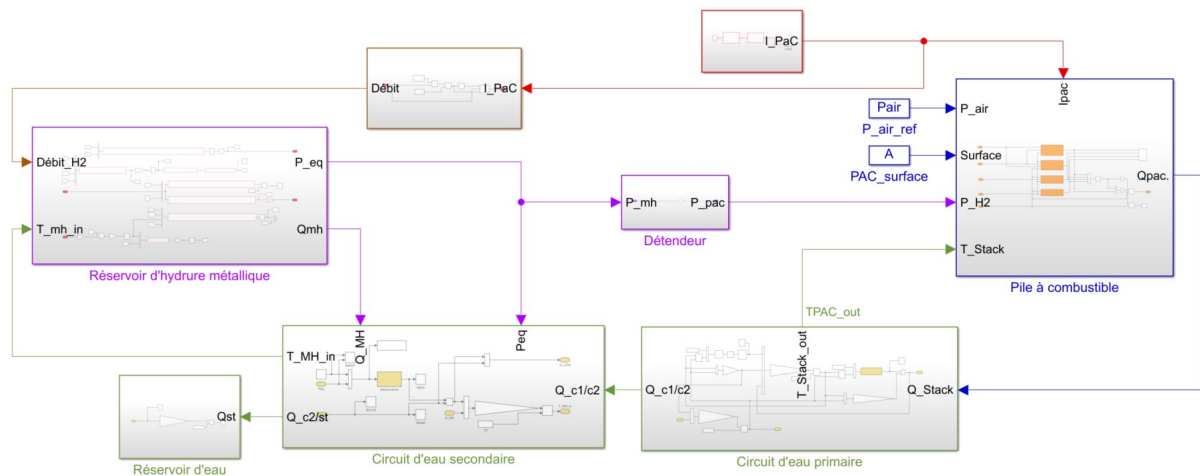


FIGURE 5.7 – Modèle de système dans Simulink (Matlab)

Les Figures 5.8 à 5.16 montrent les résultats de la simulation du système étudié. Comme il a été présenté dans les différents chapitres, le facteur de la perte de performance due à la dégradation est un point important dans cette thèse, c'est pourquoi les résultats présentés sont pour quatre états possibles des deux composants principaux du système, la pile à combustible (saine et dégradée) et les réservoirs à hydrure métallique (sains et dégradés) [339] [264].

La Figure 5.8 montre le profil de courant utilisé pour tous les états analysés. Comme il a été mentionné, la demande de courant de la charge est le paramètre qui conditionne le comportement du système.

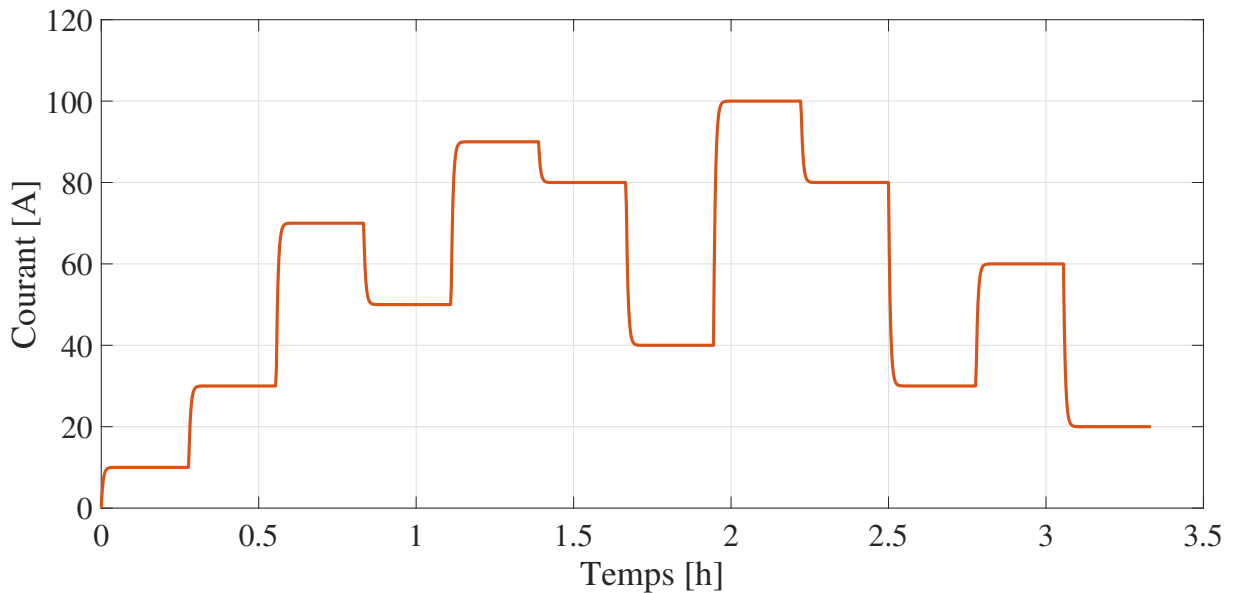
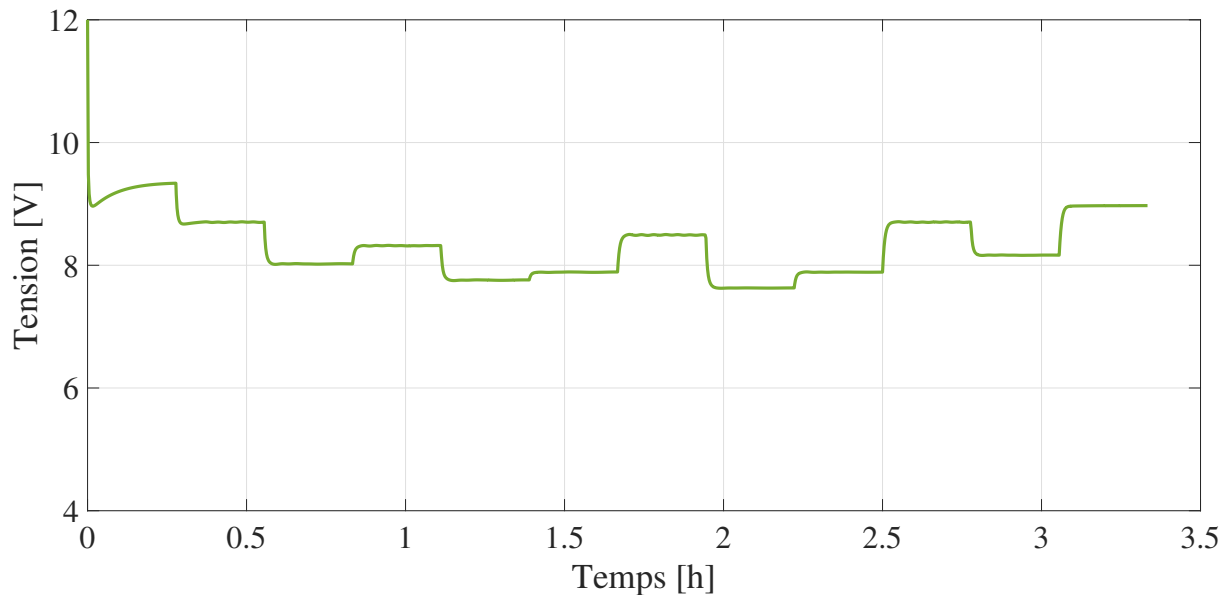
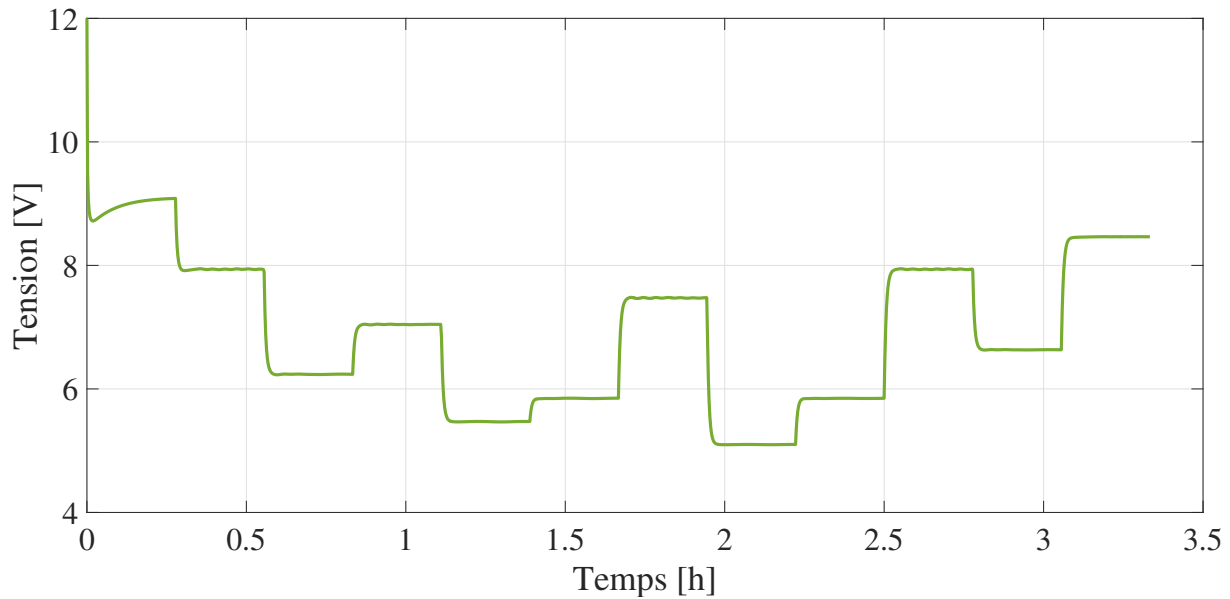


FIGURE 5.8 – Courant demandé à la pile à combustible

La Figure 5.9 montre la tension globale de la pile à combustible pour l'état dégradé et l'état sain. Cette tension est obtenue sous une certaine condition de température présentée dans la Figure 5.10, ainsi qu'avec une pression d'air constante (1.7 [bar]) et une pression d'hydrogène dans la gamme de (1.2–2) [bar] provenant des réservoirs. L'une des hypothèses retenues est que l'humidité relative des gaz à l'entrée de la pile est aux valeurs requises pour son bon fonctionnement.



(a) Pile saine

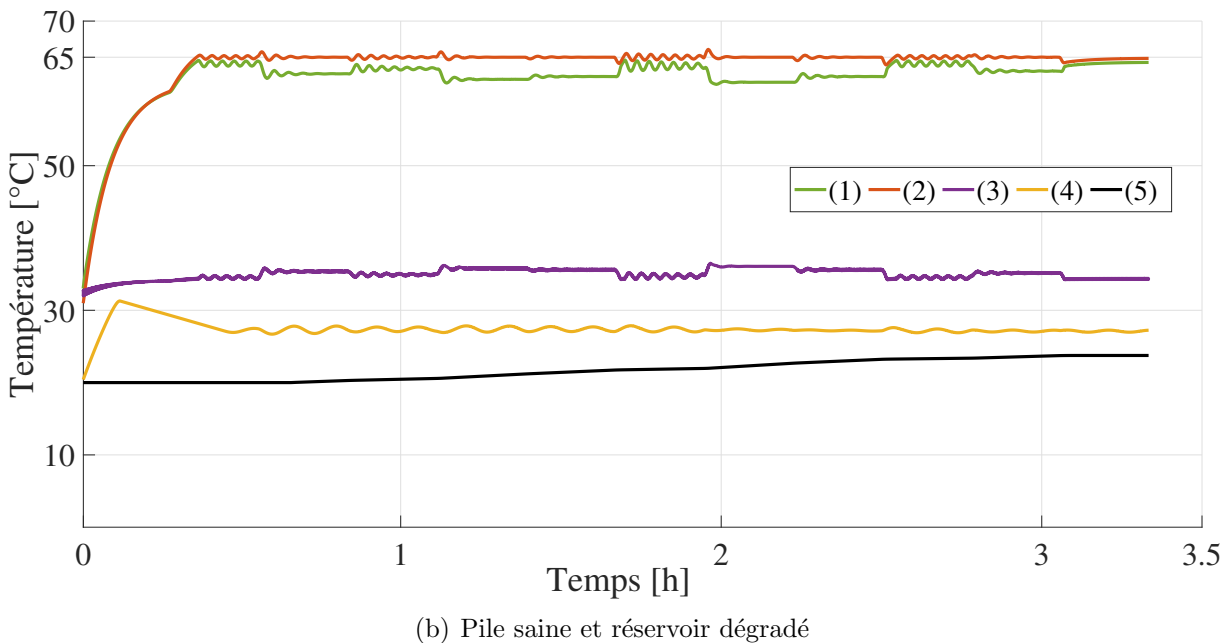
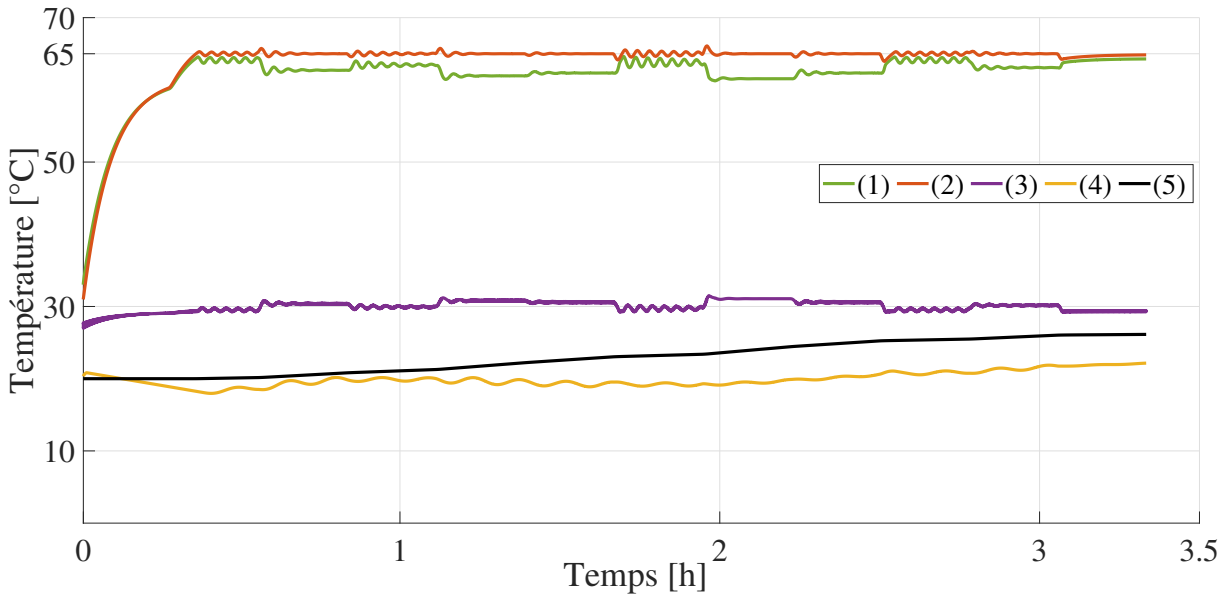


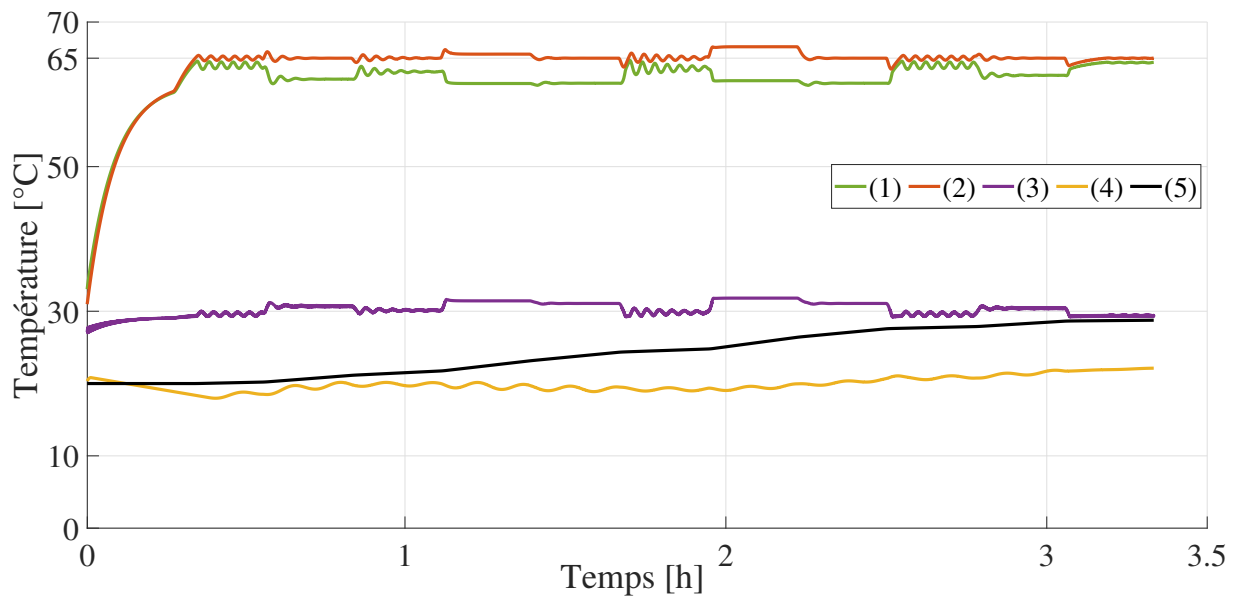
(b) Pile dégradée

FIGURE 5.9 – Tension de la pile à combustible

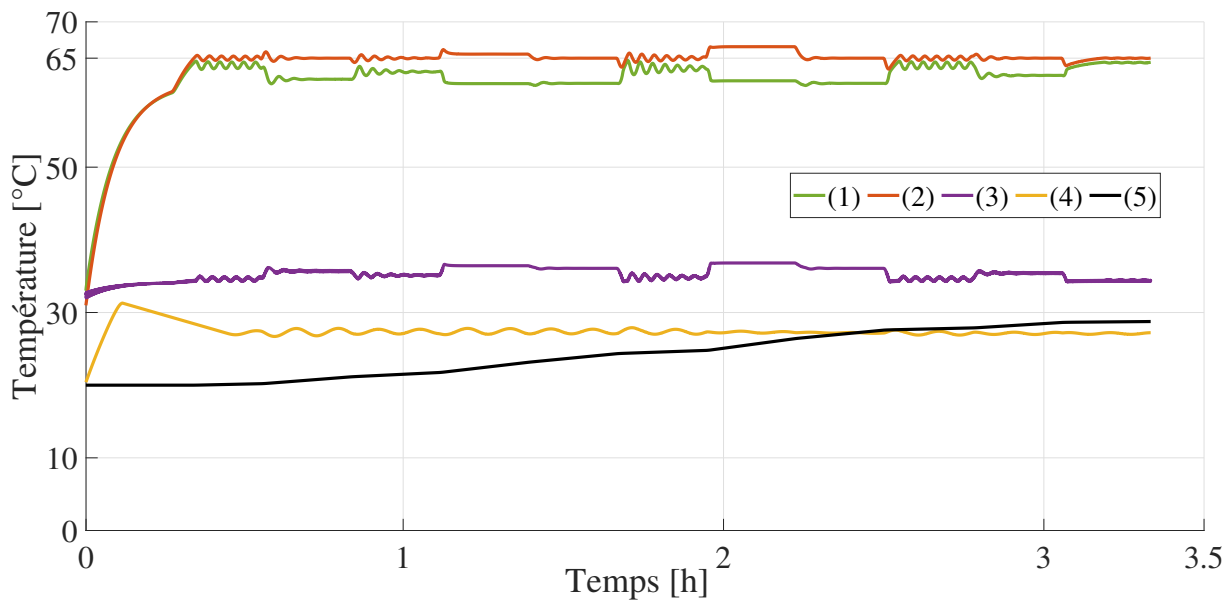
En comparant la tension de la pile à combustible dans ses deux états (sain et dégradé), il est remarqué que pour la même demande de courant, la tension est plus faible et présente un saut de valeur plus prononcé lorsqu'elle est dégradée.

La Figure 5.10 montre les températures d'entrée et de sortie du circuit de refroidissement des piles à combustible, les températures d'entrée et de sortie du circuit de chauffage des réservoirs à hydrure métallique et la température accumulée par le ballon d'eau chaude en fonction du temps pour chacun des quatre états analysés.





(c) Pile dégradée et réservoir sain

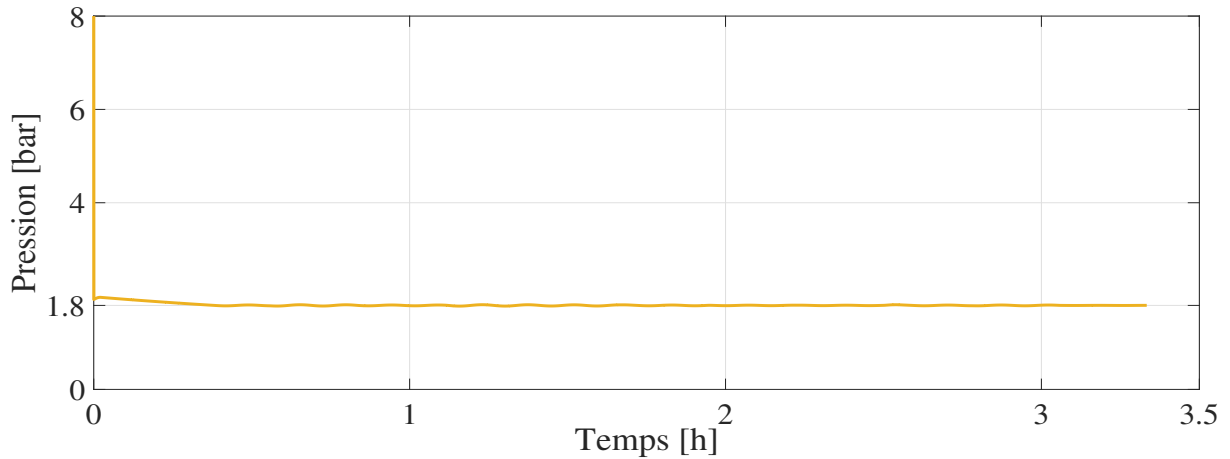


(d) Pile et réservoir dégradés

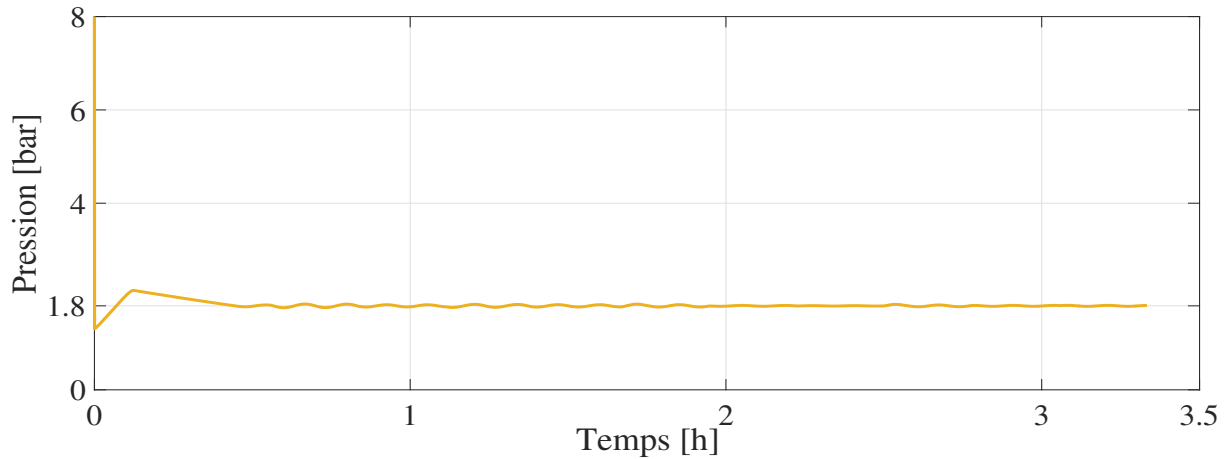
FIGURE 5.10 – (1) Température d'entrée du circuit primaire de la pile à combustible. (2) Température de sortie du circuit d'eau primaire dans la pile. (3) Température à l'entrée du réservoir du circuit secondaire. (4) Température à la sortie du réservoir. (5) Température du ballon d'eau chaude

Si une comparaison des différentes températures est effectuée pour les différents cas analysés, il est possible de conclure que la température à la sortie de la pile à combustible reste constante, ce qui montre que le contrôle appliqué est approprié quel que soit

l'état dans lequel elle se trouve. Du côté des températures à l'entrée et à la sortie des réservoirs, des variations sont observées dans les quatre cas, ce qui démontre l'impact que la dégradation a sur le système et comment la dégradation individuelle de chaque composant affecte le reste. De la même manière et comme conséquence du système proposé, il est possible de voir l'évolution de la température du ballon d'eau chaude. Dans la Figure 5.10 (c) il est visible que sa valeur est la plus élevée, ceci est dû au fait que la pile dégradé génère plus de chaleur que la pile saine, et un réservoir sain demande moins d'apport de chaleur qu'un réservoir dégradé, donc la chaleur stockée dans le ballon d'eau chaude est plus élevée. L'inverse est valable lorsque la pile est saine et le réservoir est dégradé (Figure 5.10 (b)) nécessite un apport de chaleur plus important.



(a) Réservoir sain

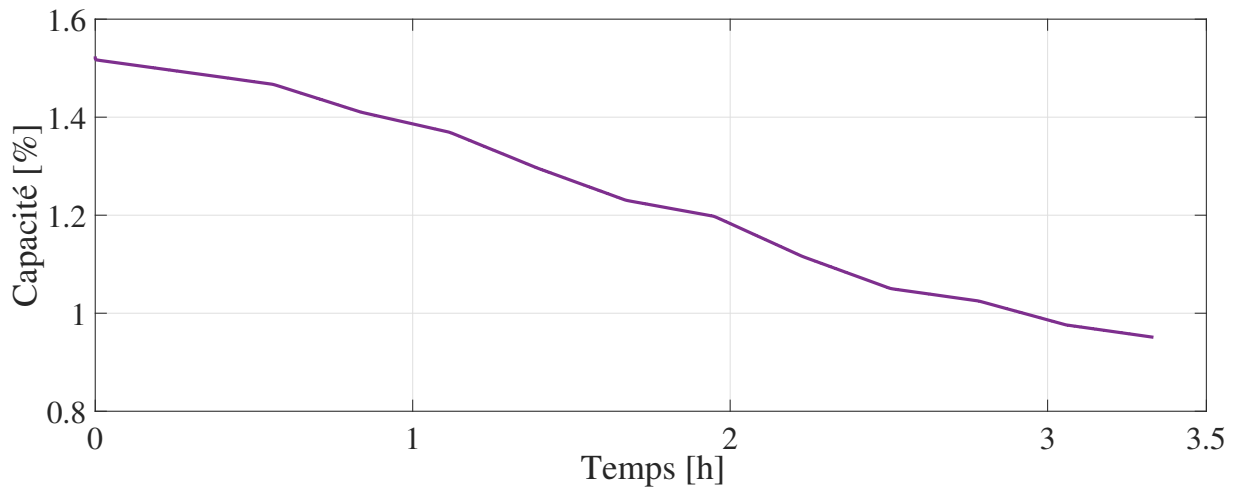


(b) Réservoir dégradé

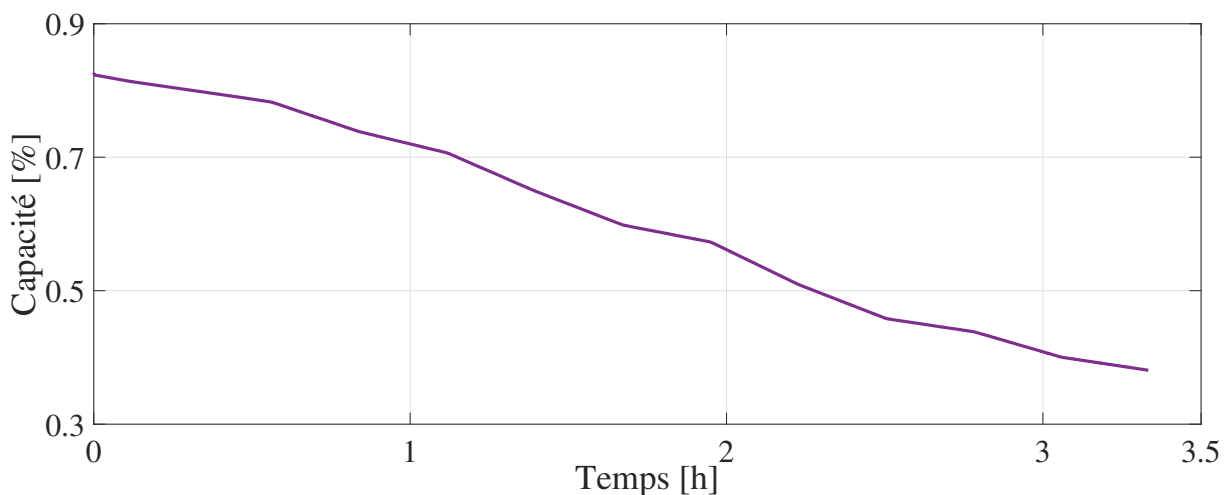
FIGURE 5.11 – Pression d'hydrogène à la sortie du réservoir

La Figure 5.11 montre les pressions d'hydrogène à la sortie des réservoirs d'hydrure métallique pour les deux états possibles (sain et dégradé). Comme il est possible de le

constater, le contrôle appliqué pour s'assurer que la valeur reste proche de la pression de référence est satisfaisant. Dans le cas de la Figure 5.11(b), la pression diminue au début en dessous de la valeur de référence, ce qui coïncide avec le début du fonctionnement de la pile à combustible où la chaleur disponible n'est pas suffisante. Dans cette situation, il est conseillé d'opter pour un apport de chaleur externe, comme l'utilisation d'une résistance électrique chauffante, uniquement pour le début du fonctionnement.



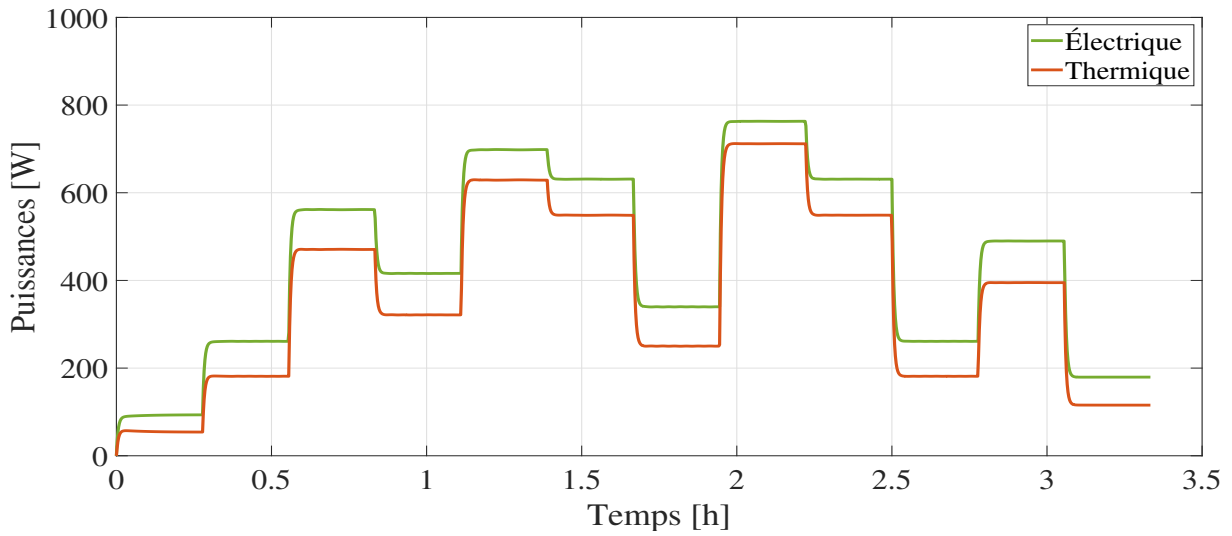
(a) Réservoir sain



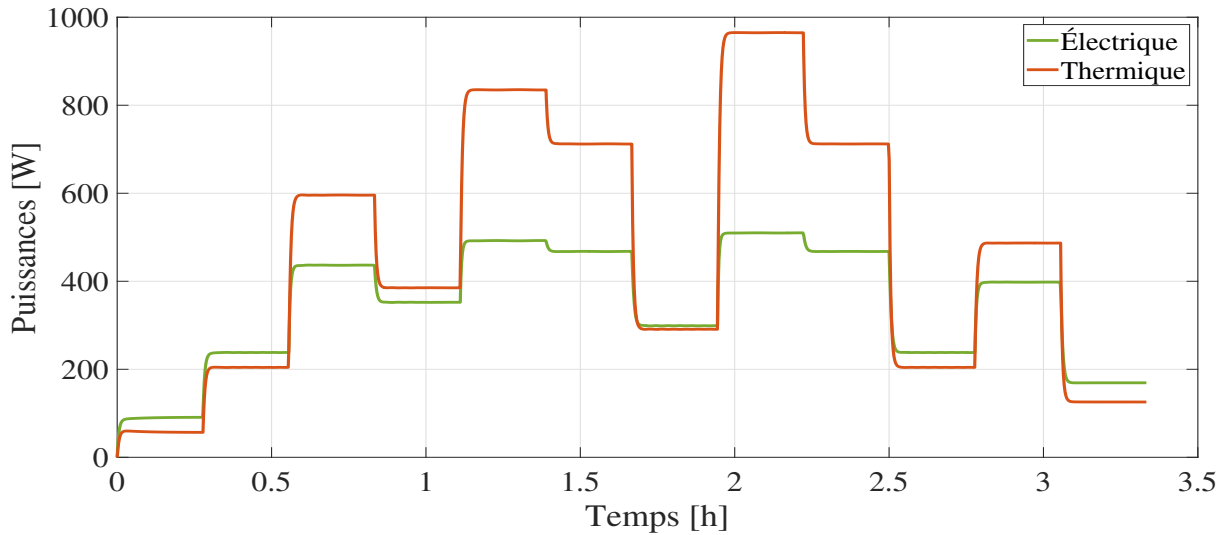
(b) Réservoir dégradé

FIGURE 5.12 – Capacité gravimétrique du réservoir d'hydrure métallique

La Figure 5.12 montre l'évolution de la capacité gravimétrique d'un réservoir en fonction du temps. Il est visible que la capacité du réservoir sain est supérieure à celle du réservoir dégradé, ce qui peut se traduire par une autonomie supérieure. La capacité gravimétrique est le reflet direct de la quantité d'hydrogène disponible à l'intérieur du réservoir.



(a) Pile saine



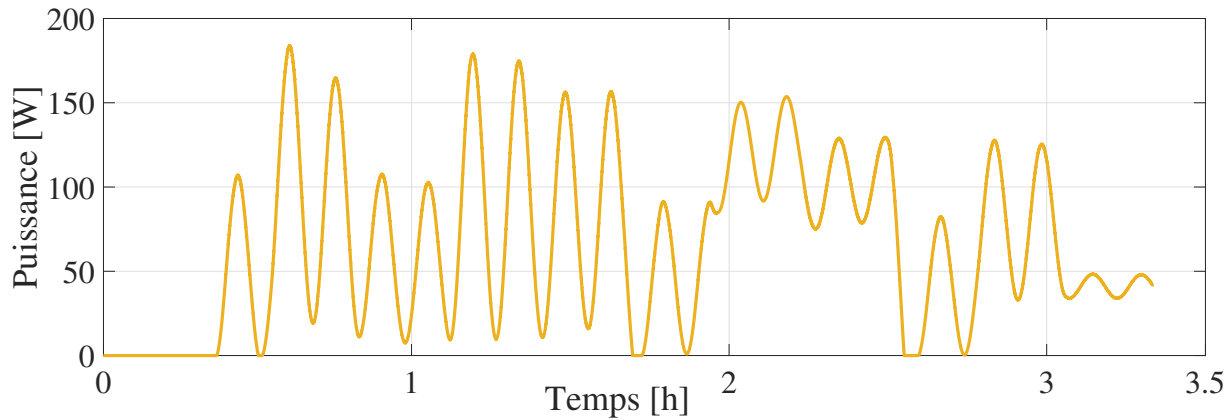
(b) Pile dégradée

FIGURE 5.13 – Puissance électrique générée par la pile ainsi que la puissance thermique disponible pour sa revalorisation

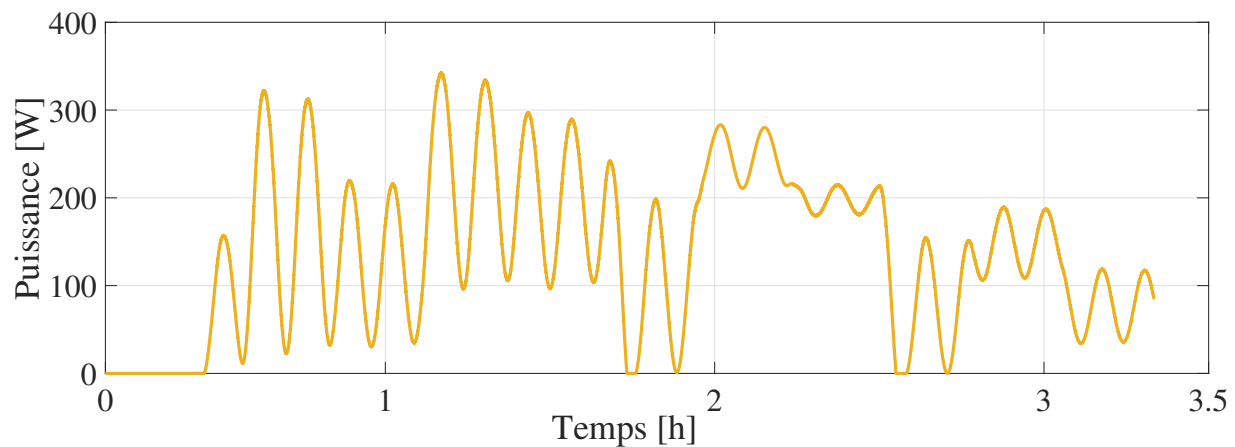
La Figure 5.13 présente les puissances électrique et thermique produites par la pile à combustible dans ses deux états. Il est visible qu'à l'état sain, la pile à combustible produit plus d'énergie électrique que de chaleur. Lorsque la pile à combustible se dégrade, cette relation s'inverse, arrivant à un point où la chaleur est bien supérieure à l'énergie électrique produite.

Pareillement, la Figure 5.14 montre la puissance requise par les réservoirs d'hydrure métallique pour assurer la réaction à une pression de sortie constante. Il est évident que lorsque les réservoirs se dégradent, une quantité de puissance supérieure est nécessaire

pour extraire l'hydrogène de l'alliage. En référence à ce qui a été discuté au Chapitre 3, la nécessité d'un apport de chaleur plus élevé est due au fait que l'enthalpie de la réaction a changé.



(a) Réservoir sain



(b) Réservoir dégradé

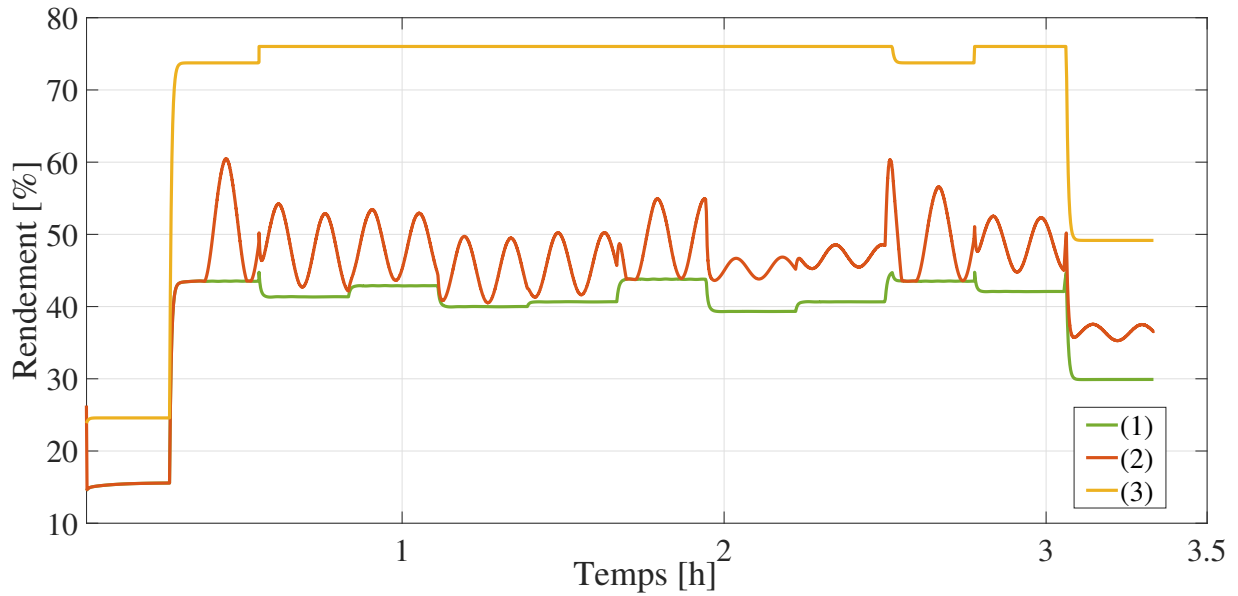
FIGURE 5.14 – Quantité de chaleur demandée par le réservoir d'hydrure métallique pour assurer sa réaction

Connaissant la puissance de sortie des différents composants, il est possible de calculer le rendement en déterminant le rapport entre la puissance de sortie, qui peut être la puissance électrique, la puissance thermique ou une combinaison des deux, et la puissance d'entrée. Dans ce système, la puissance d'entrée est le débit d'hydrogène injecté multiplié par la puissance de chaleur supérieur (HHV) [340].

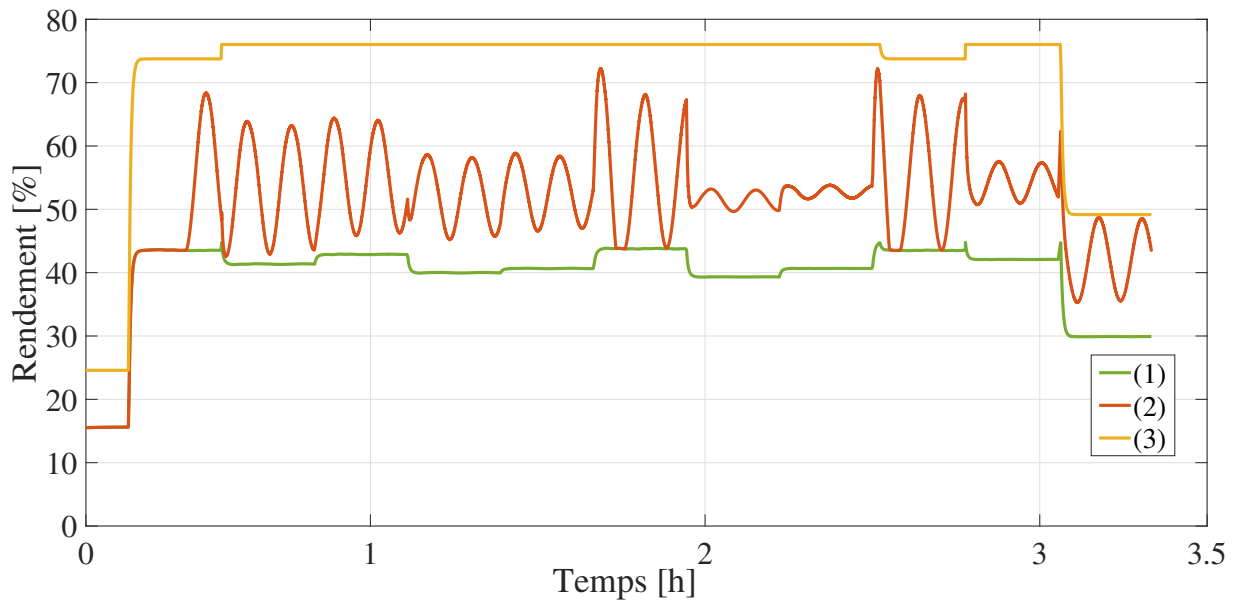
$$\eta = \frac{\text{Puissance de sortie}}{\text{Puissance d'entree}} = \frac{P_{elec} + P_{ther}}{\dot{m}_{H_2} * HHV} \quad (5.12)$$

La Figure 5.15 présente en vert le rendement électrique de la pile à combustible et il est possible de voir comment il diminue avec la dégradation. De son côté, en rouge, le rendement total obtenu en profitant de la chaleur pour la désorption de l'hydrogène

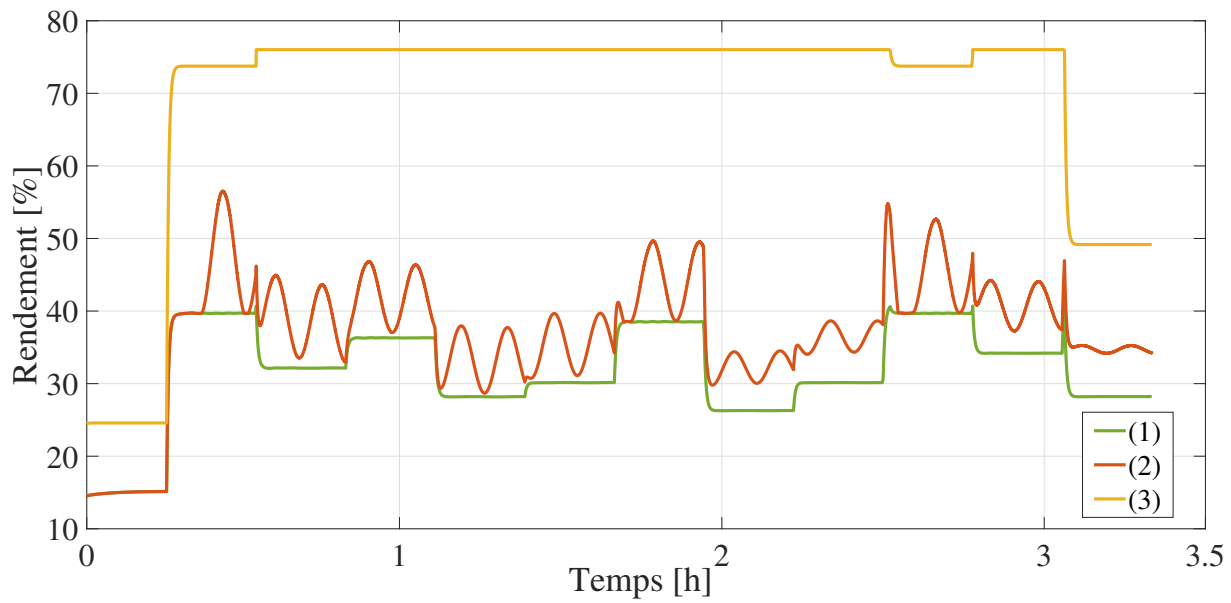
du réservoir, où le rendement total du système augmente d'environ 20% par rapport au rendement électrique. Finalement, en jaune, le rendement obtenu en récupérant toute la chaleur produite par la pile à combustible, c'est-à-dire la chaleur utilisée pour extraire l'hydrogène et la chaleur stockée dans le réservoir d'eau pour une utilisation résidentielle future [341].



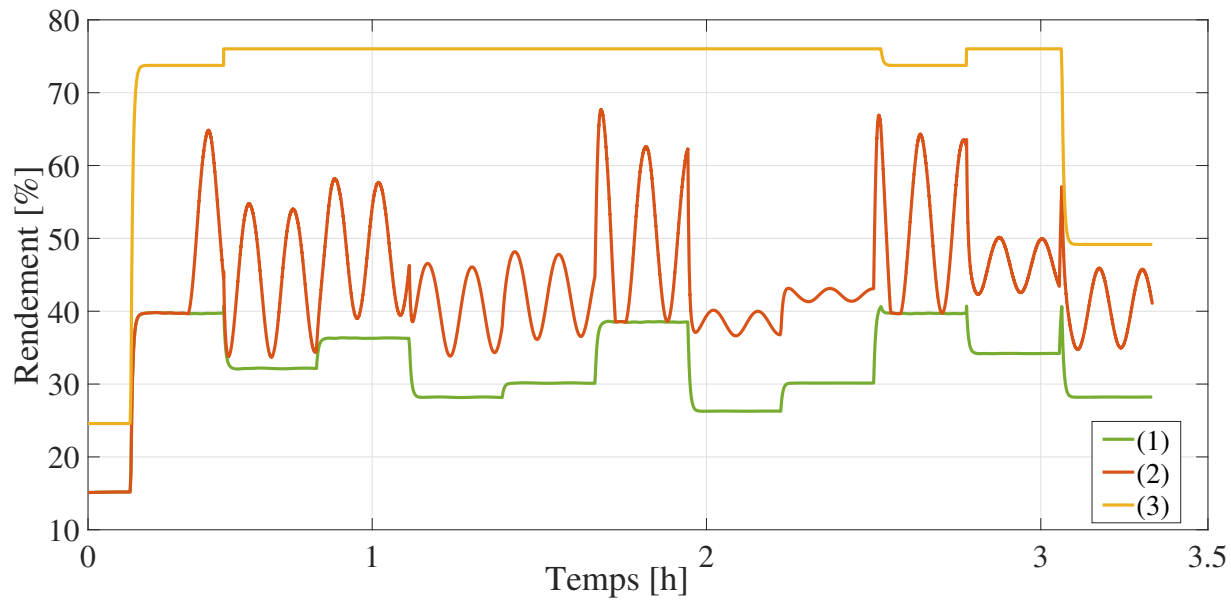
(a) Pile et réservoir sains



(b) Pile saine et réservoir dégradé



(c) Pile dégradée et réservoir sain



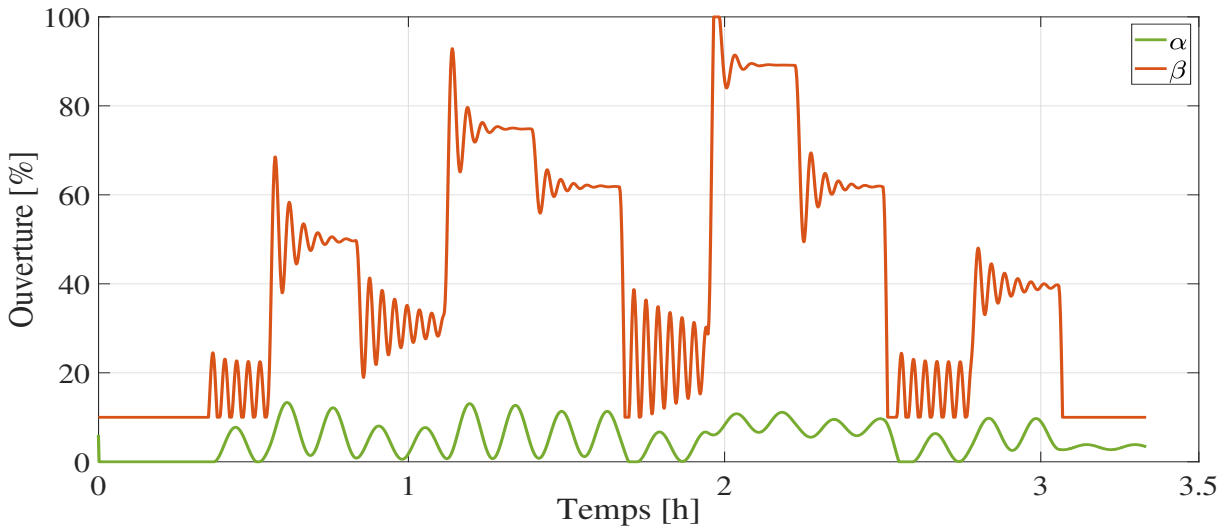
(d) Pile et réservoir dégradés

FIGURE 5.15 – (1) Rendement électrique de la pile à combustible. (2) Rendement cumulé en utilisant la chaleur pour la désorption du réservoir d'hydrure métallique. (3) Rendement cumulé en utilisant toute la chaleur disponible

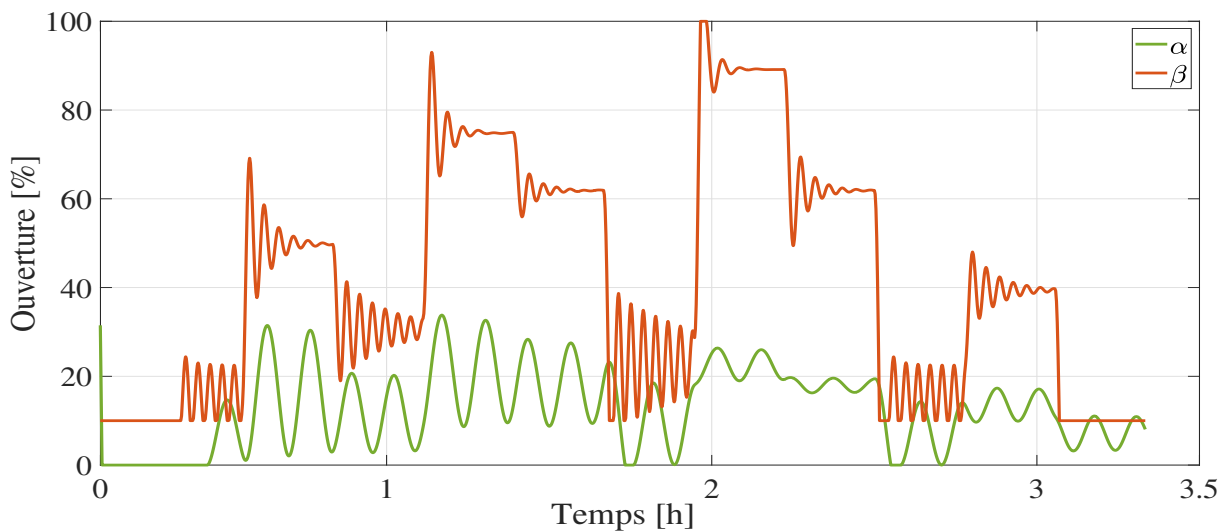
Une précision doit être apportée concernant les performances au début et à la fin de la simulation où les performances diminuent, ceci est dû au fait que pour les courants inférieurs à 30 [A] le débit d'hydrogène est conservé à une valeur constante, comme c'était le cas dans la caractérisation expérimentale du Chapitre 4. Puisque le débit est maintenu

constant, les performances baissent brusquement, car la quantité de carburant fournie est supérieure aux besoins.

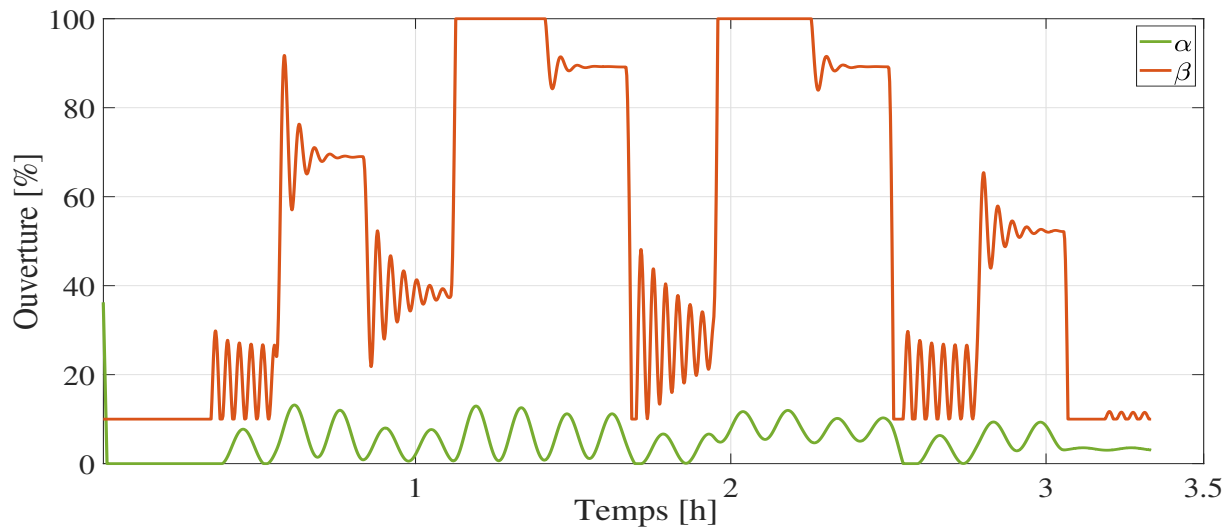
La dernière Figure 5.16 montre l'ouverture des deux électrovannes qui ont fait office d'actionneurs pour le contrôle du système. Il est possible de constater que lors de l'ouverture de l'électrovanne (α) qui distribue le flux du fluide du circuit secondaire entre les réservoirs d'hydrure métallique et le ballon d'eau chaude, chaque état est différent. Ceci est clairement dû au fait que la quantité de chaleur à gérer est différente dans chaque situation. Pour les cas (b) et (d), une saturation est observée dans l'ouverture au début, ce qui coïncide avec le moment où la chaleur produite par la cheminée est insuffisante pour satisfaire le besoin des réservoirs. Dans le cas de l'autre électrovanne (β), la variation est moins sensible, mais il existe des différences dans la régulation de la température de la pile à combustible.



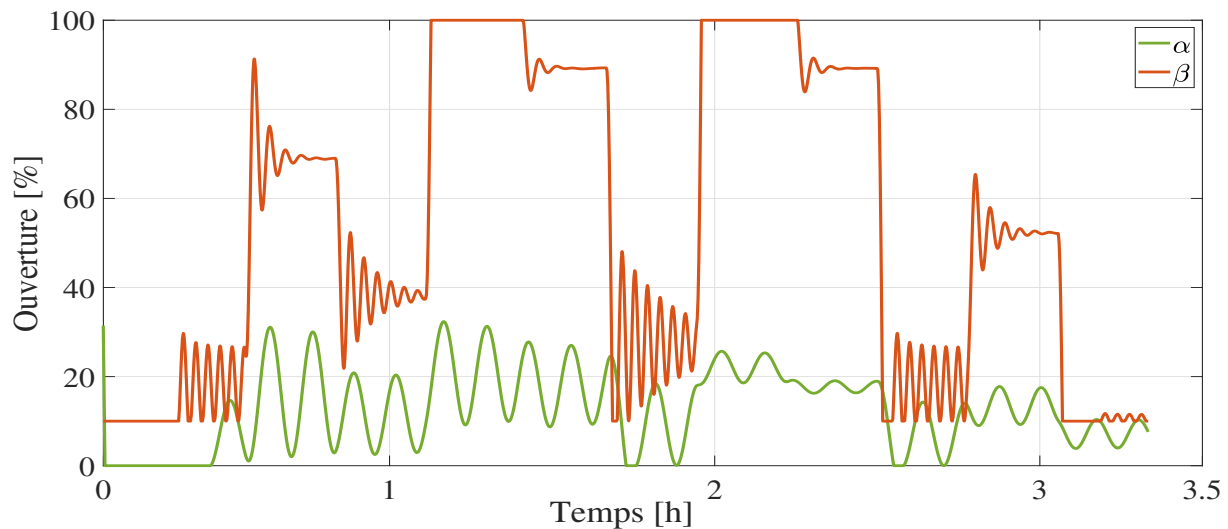
(a) Pile et réservoir sains



(b) Pile saine et réservoir dégradé



(c) Pile dégradée et réservoir sain



(d) Pile et réservoir dégradés

FIGURE 5.16 – Pourcentage d'ouverture des électrovannes

5.7 Conclusion

La description des mécanismes existants pour la régulation thermique de la pile à combustible a été faite. Certaines techniques de réutilisation de la chaleur produite par la pile à combustible afin d'optimiser au mieux l'énergie du combustible disponible ont été présentées. Un système composé d'une pile à combustible PEMFC, de réservoirs d'hydrure métallique et d'une ballon d'eau chaude a été analysé. Une attention particulière a été accordée à l'étude énergétique du système en tenant compte de l'échange de chaleur généré par la pile et de sa redistribution aux réservoirs pour assurer la désorption de l'hydrogène,

ainsi que de la récupération de la chaleur restante dans le ballon d'eau chaude. La performance globale du système a été étudiée ainsi que la contribution de chaque élément individuel. Le phénomène de dégradation des principaux composants (pile et réservoirs) a été intégré, quatre combinaisons possibles ont été étudiées et leur effet individuel et global a été observé. Un modèle a été développé dans l'environnement Simulink de Matlab, composé de différents sous-modèles intégrant les 4 scénarios où la dégradation est prise en compte.

Le modèle de pile à combustible PEMFC dans lequel les principaux paramètres d'entrée sont la température de fonctionnement souhaitée, la surface effective des cellules, le nombre de cellules, les pressions des gaz d'entrée, etc. Le modèle fournit des résultats clés tels que l'énergie électrique produite et la chaleur générée, ainsi que le taux de demande d'hydrogène à tout point de fonctionnement donné. Le modèle du réservoir MH avec des paramètres d'entrée clés, notamment le matériau MH et ses propriétés (par exemple, l'enthalpie, l'entropie, la constante de désorption, l'énergie d'activation pour la désorption), la température de fonctionnement, etc. Le modèle estime la chaleur requise par l'alliage pour fournir un niveau donné du taux de décharge d'hydrogène. Le modèle du système de redistribution de la chaleur dans lequel les paramètres d'entrée prennent en compte les coefficients de transfert de chaleur, les débits des circuits d'eau, ainsi que la capacité de stockage de le ballon d'eau chaude.

Les critères à surveiller ont été déterminés selon trois paramètres fondamentaux, le débit et la pression de l'hydrogène à l'entrée de la pile, la température de fonctionnement de la pile à combustible et la quantité de chaleur requise par les réservoirs pour leur fonctionnement optimal. Le système de contrôle adopté et le critère de sélection de celui-ci a été présenté. Les résultats expérimentaux obtenus sont cohérents entre eux, et ont permis le développement d'un programme de simulation numérique sous MATLAB / Simulink. Ce dernier a mis en évidence la fiabilité du couplage thermique et fluide des composants ainsi que l'impact important de la dégradation qui peut être pris en compte lors de la gestion de l'énergie.

Conclusion générale

La recherche de nouvelles sources d'énergie écologiquement viables s'est accentuée ces dernières années dans le but de remplacer les combustibles fossiles et de réduire les problèmes environnementaux. La pile à combustible PEMFC alimentée en hydrogène est une solution prometteuse en raison de son adaptabilité, de sa densité de puissance élevée, de son temps de réponse relativement rapide et de sa capacité à fonctionner à basse température. Toutefois, un certain nombre de défis techniques doivent être relevés pour que la technologie de l'hydrogène devienne une réalité dans la société et se propage :

- Réduction des coûts de la production d'hydrogène à partir de sources renouvelables et de la fabrication de piles à combustible ;
- Création d'infrastructures de transport et de distribution d'hydrogène ;
- Développement de systèmes efficaces et fiables de stockage et d'exploitation de l'hydrogène.

Les travaux de recherche réalisés dans cette thèse répondent au dernier défi évoqué ci-dessus à travers l'analyse d'un système composé d'une pile à combustible PEMFC et d'un stockage d'hydrogène dans des hydrures métalliques. L'objectif consistait à contribuer à la compréhension des phénomènes physiques régissant le fonctionnement de ce système en vue de son contrôle efficient en tenant compte du vieillissement individuel des composants et de leur impact sur les performances.

Cette thèse a été d'abord consacrée à la caractérisation de deux réservoirs commerciaux d'hydrure métallique. Les méthodes les plus connues dans la littérature dans le domaine de la caractérisation des matériaux de stockage de l'hydrogène sous forme solide ont été présentées. Une limite a été observée dans toutes ces méthodes, car elles sont généralement utilisées sur de petits échantillons d'hydrure. Ceci n'est pas optimal pour notre application, puisqu'elle met en jeu des quantités de l'ordre du kilogramme. Par conséquent, deux méthodes de caractérisations dynamique et statique de réservoirs à hydrure métallique, ont été proposées. Celles-ci peuvent être mises en œuvre quelle que soient la taille, la forme géométrique et le mélange d'hydrures du réservoir étudié. Un banc de test a été développé spécialement pour mettre en œuvre ces méthodes de caractérisation. Les paramètres thermodynamiques tels que les variations d'enthalpie et d'entropie des réactions chimiques ayant lieu dans le réservoir d'hydrure ont été calculés à partir des résultats expérimentaux

obtenus.

Dans un deuxième temps ce travail s'est attaqué à l'étude du vieillissement en analysant les résultats expérimentaux de deux réservoirs d'hydrure métallique correspondant à deux périodes de sa vie : période lorsqu'il était sain (en 2017) et période actuelle (2022), à la suite de plusieurs centaines d'heures de fonctionnement causant une dégradation observable. En effet, cette étude a permis de mettre en évidence la diminution de la capacité théorique des réservoirs ainsi que l'augmentation de la pression d'équilibre dans la zone de plateaux au-delà de sa valeur théorique. Afin de quantifier ces variations, une étude plus approfondie a été réalisée sur la variation des paramètres physiques impliqués dans les modèles mathématiques des réservoirs. Pour ce faire, une méthode d'identification basée sur des algorithmes d'optimisation stochastique a été proposée pour déterminer ces paramètres. Ainsi la validation expérimentale a été réalisée en observant l'effet des cycles de charge/décharge sur les performances d'un système de stockage d'hydrogène à hydrure métallique qui alimente un véhicule électrique hybride à pile à combustible. L'analyse qualitative et quantitative des résultats expérimentaux réalisés sur le réservoir d'hydrure métallique à l'état sain et dégradé a révélé une forte corrélation entre la capacité gravimétrique et la cinétique de charge/décharge de l'hydrogène du réservoir et trois paramètres physiques du modèle de réservoir (la porosité (ξ), la variation d'enthalpie ($\delta H_{abs}, \delta H_{des}$), et la densité de saturation (ρ_{ss})). Compte tenu de cette observation expérimentale, une étude de sensibilité a été réalisée par simulation numérique, en utilisant 27 combinaisons différentes de ces paramètres pour montrer les variations de pression, de température et de capacité gravimétrique du réservoir lorsqu'il est soumis à des processus d'absorption et de désorption. Les résultats montrent que la dégradation (ou le vieillissement) des réservoirs d'hydrure métallique peut être prédite à travers l'élaboration de lois adéquates de variations à partir de tests de longue durée de charges/décharges.

Enfin, une régulation thermique, fluide et électrique d'un système composé d'une PEMFC, un réservoir d'hydrure, une charge active et un ballon d'eau chaude, a été réalisée expérimentalement ainsi que par simulation numérique. Une attention particulière a été accordée à l'étude énergétique du système en tenant compte de l'échange de chaleur générée par la PEMFC et de sa redistribution aux réservoirs pour assurer la désorption de l'hydrogène ainsi que la récupération de la chaleur restante dans le ballon d'eau chaude. La valorisation de la chaleur générée par la PEMFC a permis d'atteindre un rendement énergétique de 75% environ.

Les résultats décrits ci-dessus ouvrent des perspectives intéressantes à la solution hydrogène à travers un stockage à hydrure métallique. Ainsi, il est prévu à très court terme, de poursuivre la caractérisation des réservoirs d'hydrure métalliques dans différentes conditions de température et de débit, en utilisant le banc d'essai construit au cours de cette thèse. Les résultats expérimentaux permettront de générer une base de données avec une série de paramètres clés pour identifier le comportement dans chaque cycle de charge et de décharge. Il sera alors possible de modéliser les variations des paramètres afin de pouvoir définir des lois de comportement permettant de prédire le fonctionnement futur des réservoirs, en fonction des conditions de travail. Un algorithme de contrôle intégrant ces lois de variations de paramètre sera défini pour l'optimisation de la gestion de l'énergie

des ensembles réservoirs à hydrure – PEMFCs et cela tout au long de leur durée de vie. A moyen terme, le contrôle s'intéressera à la cogénération prenant compte des quatre vecteurs énergétiques l'hydrogène, l'électricité, la chaleur et le froid.

Publications

Reuves internationales

S.H. Suárez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat, A. Djerdir, “*Static and dynamic characterization of metal hydride tanks for energy management applications*”, Renewable Energy, Volume 191, 2022, Pages 59-70, ISSN 0960-1481

S. H. Suárez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat, O. Elkedim, and A. Djerdir, “*Evaluation of the Performance Degradation of a Metal Hydride Tank in a Real Fuel Cell Electric Vehicle*”, Energies, vol. 15, no. 10, p. 3484, May 2022, doi : 10.3390/en15103484.

Conférences internationale

S. H. Suárez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat and A. Djerdir, “*Feasibility of efficiency improvement in a fuel cell system powered by a metal hydride tank*”, 48th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IES) (IECON), 2022, Acceptée

S. H. Suárez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat and A. Djerdir, “*Dynamic and Static characterization of the absorption process in metal hydride tanks for Mobile Applications*”, 2021 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2021, pp. 1-6, doi : 10.1109/VPPC53923.2021.9699300.

Conférences nationales

S. H. Suárez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat, A. Djerdir, “*Couplage expérimental d'une pile à combustible PEMFC et d'un réservoir d'hydrogène à hydrure métallique*”, Conférence des Jeunes Chercheurs en Génie Électrique 2022.

S. H. Suárez, D. Chabane, Y. Ait-Amirat, A. Djerdir, “*Energy management of a fuel cell system powered by a hydride hydrogen tank*”, Deuxième réunion plénière de la Fédération Hydrogène du CNRS (FRH2), 2022.

Bibliographie

- [1] Mihail Busu. The role of renewables in a low-carbon society : Evidence from a multivariate panel data analysis at the eu level. *Sustainability (Switzerland)*, 11(19), oct 2019.
- [2] Canan Acar and Ibrahim Dincer. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production*, 218 :835–849, may 2019.
- [3] Dominik Wiedenhofer, Manfred Lenzen, and Julia K. Steinberger. Energy requirements of consumption : Urban form, climatic and socio-economic factors, rebounds and their policy implications. *Energy Policy*, 63 :696–707, dec 2013.
- [4] The State of the World’s Forests 2020. *The State of the World’s Forests 2020*, may 2020.
- [5] Hannah Ritchie Max Roser and Esteban Ortiz-Ospina. World population growth. *Our World in Data*, 2013, updated in 2019. <https://ourworldindata.org/world-population-growth>.
- [6] Mark Z. Jacobson. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy and Environmental Science*, 2(2) :148–173, 2009.
- [7] Jesús Crespo Cuaresma, Olha Danylo, Steffen Fritz, Ian McCallum, Michael Obersteiner, Linda See, and Brian Walsh. Economic development and forest cover : Evidence from satellite data. *Scientific Reports*, 7, jan 2017.
- [8] Iñaki Arto, Iñigo Capellán-Pérez, Rosa Lago, Gorka Bueno, and Roberto Bermejo. The energy requirements of a developed world. *Energy for Sustainable Development*, 33 :1–13, aug 2016.
- [9] Max Roser Hannah Ritchie and Pablo Rosado. Energy. *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/energy>.
- [10] Max Roser Hannah Ritchie and Pablo Rosado. co_2 and greenhouse gas emissions. *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>.
- [11] Diana Ivanova and Richard Wood. The unequal distribution of household carbon footprints in Europe and its link to sustainability. *Global Sustainability*, 3, 2020.

- [12] J. F.B. Mitchell, T. C. Johns, W. J. Ingram, and J. A. Lowe. The effect of stabilising atmospheric carbon dioxide concentrations on global and regional climate change. *Geophysical Research Letters*, 27(18) :2977–2980, sep 2000.
- [13] Mai Bui, Claire S. Adjiman, André Bardow, Edward J. Anthony, Andy Boston, Solomon Brown, Paul S. Fennell, Sabine Fuss, Amparo Galindo, Leigh A. Hackett, Jason P. Hallett, Howard J. Herzog, George Jackson, Jasmin Kemper, Samuel Krevor, Geoffrey C. Maitland, Michael Matuszewski, Ian S. Metcalfe, Camille Petit, Graeme Puxty, Jeffrey Reimer, David M. Reiner, Edward S. Rubin, Stuart A. Scott, Nilay Shah, Berend Smit, J. P.Martin Trusler, Paul Webley, Jennifer Wilcox, and Niall Mac Dowell. Carbon capture and storage (CCS) : The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5) :1062–1176, may 2018.
- [14] B. H. Samset, J. S. Fuglestad, and M. T. Lund. Delayed emergence of a global temperature response after emission mitigation. *Nature Communications*, 11(1), dec 2020.
- [15] Michael Ball and Marcel Weeda. The hydrogen economy – Vision or reality? *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25) :7903–7919, jul 2015.
- [16] Kathleen O’Malley, Grace Ordaz, Jesse Adams, Katie Randolph, Channing C. Ahn, and Ned T. Stetson. Applied hydrogen storage research and development : A perspective from the U.S. Department of Energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 645(S1) :S419–S422, oct 2015.
- [17] Erik Wolf. Large-Scale Hydrogen Energy Storage. *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, pages 129–142, 2015.
- [18] Agata Godula-Jopek, Walter Jehle, and Jörg Wellnitz. Storage of Pure Hydrogen in Different States. *Hydrogen Storage Technologies*, pages 97–170, sep 2012.
- [19] Florian Ausfelder, Christian Beilmann, Martin Bertau, Sigmar Bräuninger, Angelika Heinzl, Renate Hoer, Wolfram Koch, Falko Mahlendorf, Anja Metzethin, Marcell Peuckert, Ludolf Plass, Konstantin Räuchle, Martin Reuter, Georg Schaub, Sebastian Schiebahn, Ekkehard Schwab, Ferdi Schüth, Detlef Stolten, Gisa Teßmer, Kurt Wagemann, and Karl Friedrich Ziegahn. Energy Storage as Part of a Secure Energy Supply. *ChemBioEng Reviews*, 4(3) :144–210, 2017.
- [20] C. Carpetis. Storage, Transport and Distribution of Hydrogen. *Hydrogen as an Energy Carrier*, pages 249–289, 1988.
- [21] Joakim Andersson and Stefan Grönkvist. Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23) :11901–11919, may 2019.
- [22] M. Nebe, A. Soriano, C. Braun, P. Middendorf, and F. Walther. Analysis on the mechanical response of composite pressure vessels during internal pressure loading : FE modeling and experimental correlation. *Composites Part B : Engineering*, 212, may 2021.
- [23] Kathleen O’Malley, Grace Ordaz, Jesse Adams, Katie Randolph, Channing C. Ahn, and Ned T. Stetson. Applied hydrogen storage research and development : A pers-

- pective from the U.S. Department of Energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 645(S1) :S419–S422, oct 2015.
- [24] R. Tarkowski and B. Uliasz-Misiak. Towards underground hydrogen storage : A review of barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 162, jul 2022.
- [25] Andrzej Witkowski, Andrzej Rusin, Mirosław Majkut, and Katarzyna Stolecka. Comprehensive analysis of hydrogen compression and pipeline transportation from thermodynamics and safety aspects. *Energy*, 141 :2508–2518, dec 2017.
- [26] Patrick Preuster, Alexander Alekseev, and Peter Wasserscheid. Hydrogen storage technologies for future energy systems. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8 :445–471, jun 2017.
- [27] Andrew F. Dalebrook, Weijia Gan, Martin Grasemann, Séverine Moret, and Gábor Laurency. Hydrogen storage : Beyond conventional methods. *Chemical Communications*, 49(78) :8735–8751, sep 2013.
- [28] Manfred Klell. Storage of Hydrogen in the Pure Form. *Handbook of Hydrogen Storage : New Materials for Future Energy Storage*, pages 1–37, aug 2010.
- [29] Walter Peschka. Thermal Insulation, Storage and Transportation of Liquid Hydrogen. *Liquid Hydrogen*, pages 71–103, 1992.
- [30] Patrick Adametz, Karsten Müller, and Wolfgang Arlt. Efficiency of low-temperature adsorptive hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28) :15604–15613, sep 2014.
- [31] Leonard E. Klebanoff, Kevin C. Ott, Lin J. Simpson, Kathleen O’Malley, and Ned T. Stetson. Accelerating the Understanding and Development of Hydrogen Storage Materials : A Review of the Five-Year Efforts of the Three DOE Hydrogen Storage Materials Centers of Excellence. *Metallurgical and Materials Transactions E 2014 1 :2*, 1(2) :81–117, apr 2014.
- [32] Henrietta W. Langmi, Jianwei Ren, Brian North, Mkhulu Mathe, and Dmitri Bessarabov. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks : A Review. *Electrochimica Acta*, 128 :368–392, may 2014.
- [33] R. K. Ahluwalia, J. K. Peng, and T. Q. Hua. Sorbent material property requirements for on-board hydrogen storage for automotive fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(19) :6373–6390, may 2015.
- [34] Jonathan Germain, Jean M.J. Fréchet, and František Svec. Nanoporous polymers for hydrogen storage. *Small*, 5(10) :1098–1111, may 2009.
- [35] Jose Bellosta von Colbe, Jose Ramón Ares, Jussara Barale, Marcello Baricco, Craig Buckley, Giovanni Capurso, Noris Gallandat, David M. Grant, Matylda N. Guzik, Isaac Jacob, Emil H. Jensen, Torben Jensen, Julian Jepsen, Thomas Klassen, Mykhaylo V. Lototsky, Kandavel Manickam, Amelia Montone, Julian Puszkiel, Sabrina Sartori, Drew A. Sheppard, Alastair Stuart, Gavin Walker, Colin J. Webb, Heena Yang, Volodymyr Yartys, Andreas Züttel, and Martin Dornheim. Application of hydrides in hydrogen storage and compression : Achievements, outlook and

- perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15) :7780–7808, mar 2019.
- [36] Gary Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295 :877–888, dec 1999.
- [37] I. P. Jain, Chhagan Lal, and Ankur Jain. Hydrogen storage in Mg : A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10) :5133–5144, may 2010.
- [38] V. A. Yartys, M. V. Lototsky, E. Akiba, R. Albert, V. E. Antonov, J. R. Ares, M. Baricco, N. Bourgeois, C. E. Buckley, J. M. Bellosta von Colbe, J. C. Crivello, F. Cuevas, R. V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D. M. Grant, B. C. Hauback, T. D. Humphries, I. Jacob, T. R. Jensen, P. E. de Jongh, J. M. Joubert, M. A. Kuzovnikov, M. Latroche, M. Paskevicius, L. Pasquini, L. Popilevsky, V. M. Skripnyuk, E. Rabkin, M. V. Sofianos, A. Stuart, G. Walker, Hui Wang, C. J. Webb, and Min Zhu. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage : Past, present and future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15) :7809–7859, mar 2019.
- [39] C. J. Webb. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 84(1) :96–106, sep 2015.
- [40] J. Graetz, J. J. Reilly, V. A. Yartys, J. P. Maehlen, B. M. Bulychev, V. E. Antonov, B. P. Tarasov, and I. E. Gabis. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material : Past, present and future. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(SUPPL. 2) :S517–S528, sep 2011.
- [41] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9) :1121–1140, jun 2007.
- [42] Carsten Pohlmann, Lars Röntzsch, Felix Heubner, Thomas Weißgärber, and Bernd Kieback. Solid-state hydrogen storage in Hydralloy–graphite composites. *Journal of Power Sources*, 231 :97–105, jun 2013.
- [43] José Miguel Pasini, Claudio Corgnale, Bart A. Van Hassel, Theodore Motyka, Sudarshan Kumar, and Kevin L. Simmons. Metal hydride material requirements for automotive hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(23) :9755–9765, aug 2013.
- [44] Dhanesh Chandra. Intermetallics for hydrogen storage. *Solid-State Hydrogen Storage : Materials and Chemistry*, pages 315–356, 2008.
- [45] Morten B. Ley, Mariem Meggouh, Romain Moury, Kateryna Peinecke, and Michael Felderhoff. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides. *Materials*, 8(9) :5891–5921, 2015.
- [46] Shin Ichi Orimo, Yuko Nakamori, Jennifer R. Eliseo, Andreas Züttel, and Craig M. Jensen. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*, 107(10) :4111–4132, oct 2007.
- [47] Line H. Rude, Thomas K. Nielsen, Dorthe B. Ravnsbæk, Ulrike Bösenberg, Morten B. Ley, Bo Richter, Lene M. Arnbjerg, Martin Dornheim, Yaroslav Filinchuk,

- Flemming Besenbacher, and Torben R. Jensen. Tailoring properties of borohydrides for hydrogen storage : A review. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 208(8) :1754–1773, aug 2011.
- [48] William I.F. David. Effective hydrogen storage : A strategic chemistry challenge. *Faraday Discussions*, 151 :399–414, 2011.
- [49] Florian Ausfelder and Alexis Bazzanella. Hydrogen in the Chemical Industry. *Hydrogen Science and Engineering : Materials, Processes, Systems and Technology*, 1 :19–39, apr 2016.
- [50] N. A.A. Rusman and M. Dahari. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28) :12108–12126, jul 2016.
- [51] K. Malleswararao, Pradip Dutta, and Srinivasa Murthy S. Applications of metal hydride based thermal systems : A review. *Applied Thermal Engineering*, page 118816, oct 2022.
- [52] Renju Zacharia and Sami Ullah Rather. Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015.
- [53] Andreas Züttel. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4) :157–172, apr 2004.
- [54] Patrick Adametz, Karsten Müller, and Wolfgang Arlt. Energetic evaluation of hydrogen storage in metal hydrides. *International Journal of Energy Research*, 40(13) :1820–1831, oct 2016.
- [55] A. Züttel. Fuels - Hydrogen Storage — Hydrides. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pages 440–458, jan 2009.
- [56] P. Muthukumar and M. Groll. Metal hydride based heating and cooling systems : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8) :3817–3831, 2010.
- [57] Mahvash Afzal, Rohit Mane, and Pratibha Sharma. Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52) :30661–30682, dec 2017.
- [58] Alok Kumar, P. Muthukumar, Pratibha Sharma, and E. Anil Kumar. Absorption based solid state hydrogen storage system : A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 52, aug 2022.
- [59] P. Muthukumar and A. Satheesh. Analysis of crossed van’t Hoff metal hydride based heat pump. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26) :11415–11420, aug 2013.
- [60] Michael Hirscher. Handbook of Hydrogen Storage : New Materials for Future Energy Storage. *Handbook of Hydrogen Storage : New Materials for Future Energy Storage*, aug 2010.

- [61] N. F. Barilo, S. C. Weiner, and C. W. James. Overview of the DOE hydrogen safety, codes and standards program part 2 : Hydrogen and fuel cells : Emphasizing safety to enable commercialization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11) :7625–7632, mar 2017.
- [62] Mohammad Ali Abdelkareem, Khaled Elsaid, Tabbi Wilberforce, Mohammed Kamil, Enas Taha Sayed, and A. Olabi. Environmental aspects of fuel cells : A review. *Science of The Total Environment*, 752 :141803, jan 2021.
- [63] Trevor Hocksun Kwan, Yongting Shen, and Qinghe Yao. An energy management strategy for supplying combined heat and power by the fuel cell thermoelectric hybrid system. *Applied Energy*, 251, oct 2019.
- [64] C. Decaux, R. Ngameni, A. Ranjbari, S. A. Grigoriev, and P. Millet. Dynamics of hydrogen permeation across metallic membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(20) :8584–8589, jul 2013.
- [65] Sang Woo Ham, Su Young Jo, Hye Won Dong, and Jae Weon Jeong. A simplified PEM fuel cell model for building cogeneration applications. *Energy and Buildings*, 107 :213–225, nov 2015.
- [66] Géraldine Merle, Matthias Wessling, and Kitty Nijmeijer. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells : A review. *Journal of Membrane Science*, 377(1-2) :1–35, jul 2011.
- [67] Jatuporn Banjong, Apichai Therdthianwong, Supaporn Therdthianwong, Sarayut Yongprapat, and Nutthapon Wongyao. High performance alkaline-acid direct glycerol fuel cells for portable power supplies via electrode structure design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3) :2244–2256, jan 2020.
- [68] I. Staffell and A. Ingram. Life cycle assessment of an alkaline fuel cell CHP system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(6) :2491–2505, mar 2010.
- [69] Koji Kishida and Sadao Matsuda. PHOSPHORIC-ACID FUEL CELLS. *Mitsubishi Electric Advance*, 27 :8–9, 1984.
- [70] Hiroshi Ito. Economic and environmental assessment of phosphoric acid fuel cell-based combined heat and power system for an apartment complex. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(23) :15449–15463, jun 2017.
- [71] Ermete Antolini. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes : A review of recent improvements. *Applied Energy*, 88(12) :4274–4293, 2011.
- [72] A. Kulkarni and S. Giddey. Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(10) :3123–3146, oct 2012.
- [73] M. Raugei, S. Bargigli, and S. Ulgiati. A multi-criteria life cycle assessment of molten carbonate fuel cells (MCFC) - A comparison to natural gas turbines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(2) :123–130, feb 2005.
- [74] Mohammad Ali Abdelkareem, Waqas Hassan Tanveer, Enas Taha Sayed, M. El Haj Assad, Anis Allagui, and S. W. Cha. On the technical challenges affecting the

- performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101 :361–375, mar 2019.
- [75] Ahmed M. Nassef, Ahmed Fathy, Enas Taha Sayed, Mohammad Ali Abdelkareem, Hegazy Rezk, Waqas Hassan Tanveer, and A. G. Olabi. Maximizing SOFC performance through optimal parameters identification by modern optimization algorithms. *Renewable Energy*, 138 :458–464, aug 2019.
- [76] Marta Gandiglio, Fabrizio De Sario, Andrea Lanzini, Silvia Bobba, Massimo Santarelli, and Gian Andrea Blengini. Life cycle assessment of a biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) integrated in awastewater treatment plant. *Energies*, 12(9), 2019.
- [77] Abdalla M. Abdalla, Shahzad Hossain, Atia T. Azad, Pg Mohammad I. Petra, Feroza Begum, Sten G. Eriksson, and Abul K. Azad. Nanomaterials for solid oxide fuel cells : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 :353–368, 2018.
- [78] Sara Evangelisti, Carla Tagliaferri, Dan J.L. Brett, and Paola Lettieri. Life cycle assessment of a polymer electrolyte membrane fuel cell system for passenger vehicles. *Journal of Cleaner Production*, 142 :4339–4355, jan 2017.
- [79] Daniel Garraín, Yolanda Lechón, and Cristina de la Rúa. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications : Environmental Relevance of the Manufacturing Stage. *Smart Grid and Renewable Energy*, 02(02) :68–74, 2011.
- [80] Dominic A. Notter, Katerina Kouravelou, Theodoros Karachalios, Maria K. Daletou, and Nara Tudela Haberland. Life cycle assessment of PEM FC applications : Electric mobility and μ -CHP. *Energy and Environmental Science*, 8(7) :1969–1985, jul 2015.
- [81] Mohammad Ali Abdelkareem and Nobuyoshi Nakagawa. DMFC employing a porous plate for an efficient operation at high methanol concentrations. *Journal of Power Sources*, 162(1) :114–123, nov 2006.
- [82] Nobuyoshi Nakagawa, Mohammad Ali Abdelkareem, Daiki Takino, Takayuki Ishikawa, and Takuya Tsujiguchi. PAN Based Carbon Nanofibers as an Active ORR Catalyst for DMFC. *ECS Transactions*, 41(1) :2219–2229, oct 2011.
- [83] S. Murugan and Bohumil Horák. A review of micro combined heat and power systems for residential applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64 :144–162, oct 2016.
- [84] Farah Ramadhani, Mohd Azlan Hussain, and Hazlie Mokhlis. A Comprehensive Review and Technical Guideline for Optimal Design and Operations of Fuel Cell-Based Cogeneration Systems. *Processes 2019, Vol. 7, Page 950*, 7(12) :950, dec 2019.
- [85] Ryan J. Milcarek, Jeongmin Ahn, and Jianshun Zhang. Review and analysis of fuel cell-based, micro-cogeneration for residential applications : Current state and future opportunities. *Science and Technology for the Built Environment*, 23(8) :1224–1243, nov 2017.
- [86] Normazlina Mat Isa, Chee Wei Tan, and A. H.M. Yatim. A comprehensive review of cogeneration system in a microgrid : A perspective from architecture and operating system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 :2236–2263, jan 2018.

- [87] Alexandros Arsalis. A comprehensive review of fuel cell-based micro-combined-heat-and-power systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105 :391–414, may 2019.
- [88] Akito Ozawa and Yuki Kudoh. Performance of residential fuel-cell-combined heat and power systems for various household types in Japan. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32) :15412–15422, aug 2018.
- [89] Harikishan R. Ellamla, Iain Staffell, Piotr Bujlo, Bruno G. Pollet, and Sivakumar Pasupathi. Current status of fuel cell based combined heat and power systems for residential sector. *Journal of Power Sources*, 293 :312–328, may 2015.
- [90] G. Cinti, G. Bidini, and K. Hemmes. Comparison of the solid oxide fuel cell system for micro CHP using natural gas with a system using a mixture of natural gas and hydrogen. *Applied Energy*, 238 :69–77, mar 2019.
- [91] Xinru Guo, Houcheng Zhang, Jiawei Zhao, Fu Wang, Jiatang Wang, He Miao, and Jinliang Yuan. Performance evaluation of an integrated high-temperature proton exchange membrane fuel cell and absorption cycle system for power and heating/cooling cogeneration. *Energy Conversion and Management*, 181 :292–301, feb 2019.
- [92] Yağmur Budak and Yülser Devrim. Investigation of micro-combined heat and power application of PEM fuel cell systems. *Energy Conversion and Management*, 160 :486–494, mar 2018.
- [93] T. Tanaka, H. Kamiko, K. Akiba, S. Ito, H. Osaki, M. Yashiro, and Y. Inui. Energetic analyses of installing SOFC co-generation systems with EV charging equipment in Japanese cafeteria. *Energy Conversion and Management*, 153 :435–445, dec 2017.
- [94] T. Y. Wei, K. L. Lim, Y. S. Tseng, and S. L.I. Chan. A review on the characterization of hydrogen in hydrogen storage materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 :1122–1133, nov 2017.
- [95] S. Srinivasa Murthy and E. Anil Kumar. Advanced materials for solid state hydrogen storage : “Thermal engineering issues”. *Applied Thermal Engineering*, 72(2) :176–189, nov 2014.
- [96] X. L. Wang and S. Suda. Consistent determination of the intrinsic kinetic properties between hydrogen and hydriding alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2) :660–665, dec 1995.
- [97] D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, D. Candusso, O. ElKedim, and N. Fenineche. A new method for the characterization of hydrides hydrogen tanks dedicated to automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(27) :11682–11691, jul 2016.
- [98] T. P. Blach and E. Mac A. Gray. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 :692–697, oct 2007.

- [99] Ovidiu Ardelean, Gabriela Blanita, Gheorghe Borodi, Mihaela D. Lazar, Ioan Misan, Ioan Coldea, and Dan Lupu. Volumetric hydrogen adsorption capacity of densified MIL-101 monoliths. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(17) :7046–7055, jun 2013.
- [100] C. J. Webb and E. Maca Gray. Analysis of the uncertainties in gas uptake measurements using the Sieverts method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1) :366–375, jan 2014.
- [101] Derviş Emre Demirocak, Sesha S. Srinivasan, Manoj K. Ram, D. Yogi Goswami, and Elias K. Stefanakos. Volumetric hydrogen sorption measurements – Uncertainty error analysis and the importance of thermal equilibration time. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3) :1469–1477, feb 2013.
- [102] C. J. Webb and E. Maca Gray. The effect of inaccurate volume calibrations on hydrogen uptake measured by the Sieverts method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(5) :2168–2174, feb 2014.
- [103] Yong Won Lee, Bruce M. Clemens, and Karl J. Gross. Novel Sieverts’ type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities. *Journal of Alloys and Compounds*, 452(2) :410–413, mar 2008.
- [104] C. J. Webb and E. Maca Gray. Analysis of uncertainties in gas uptake measurements using the gravimetric method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(13) :7158–7164, apr 2014.
- [105] H. W. Werner. Quantitative secondary ion mass spectrometry : A review. *Surface and Interface Analysis*, 2(2) :56–74, apr 1980.
- [106] Stoyan Bliznakov, Elefteria Lefterova, and Nikolay Dimitrov. Electrochemical PCT isotherm study of hydrogen absorption/desorption in AB₅ type intermetallic compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20) :5789–5794, oct 2008.
- [107] P. Muthukumar, A. Singhal, and G. K. Bansal. Thermal modeling and performance analysis of industrial-scale metal hydride based hydrogen storage container. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19) :14351–14364, oct 2012.
- [108] G. Mohan, M. Prakash Maiya, and S. Srinivasa Murthy. Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18) :4978–4987, dec 2007.
- [109] A. Satheesh, P. Muthukumar, and Anupam Dewan. Computational study of metal hydride cooling system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7) :3164–3172, apr 2009.
- [110] V. A. Yartys and M. V. Lototsky. An Overview of Hydrogen Storage Methods. pages 75–104, 2004.
- [111] Sarra Wjihi, Lotfi Sellaoui, Mohamed Bouzid, Houcine Dhaou, Salah Knani, Abdelmajid Jemni, and Abdelmottaleb Ben Lamine. Theoretical study of hydrogen sorption on LaNi₅ using statistical physics treatment : microscopic and macroscopic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5) :2699–2712, feb 2017.

- [112] B. P. Tarasov, M. V. Lototskii, and V. A. Yartys'. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry* 2007 77 :4, 77(4) :694–711, apr 2007.
- [113] H. Y. Zhu, J. Wu, and Q. D. Wang. Disproportionation of LaNi₅ and TiFe in 4 MPa H₂ at 300 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 185(1) :1–6, jul 1992.
- [114] Jeong In Han and Jai Young Lee. An investigation of the intrinsic degradation mechanism of LaNi₅ by thermal desorption technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 13(9) :577–581, jan 1988.
- [115] Mariana Spodaryk, Larisa Shcherbakova, Anatoly Sameljuk, Adrian Wichser, Valentina Zakaznova-Herzog, Marco Holzer, Beat Braem, Oleg Khyzhun, Philippe Mauron, Arndt Remhof, Yurii Solonin, and Andreas Züttel. Description of the capacity degradation mechanism in LaNi₅-based alloy electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 621 :225–231, feb 2015.
- [116] E. M. Borzone, M. V. Blanco, A. Baruj, and G. O. Meyer. Stability of LaNi₅-xSn_x cycled in hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16) :8791–8796, may 2014.
- [117] Julio Cesar Serafim Casini, Franks Martins Silva, Zai ping Guo, Hua Kun Liu, Rubens Nunes Faria, and Hidetoshi Takiishi. Effects of substituting Cu for Sn on the microstructure and hydrogen absorption properties of Co-free AB₅ alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(38) :17022–17028, oct 2016.
- [118] Abdelmajid Jemni, Sassi Ben Nasrallah, and Jilani Lamloumi. Experimental and theoretical study of ametal–hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(7) :631–644, jul 1999.
- [119] D. Zhu, D. Chabane, Y. Ait-Amirat, A. N'Diaye, and A. Djerdir. Estimation of the state of charge of a hydride hydrogen tank for vehicle applications. *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2017 - Proceedings*, 2018-Janua :1–6, apr 2018.
- [120] D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, M. Ibrahim, D. Candusso, O. Elkedim, and N. Fennineche. Influence of the key parameters on the dynamic behavior of the hydrogen absorption by LaNi₅. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2) :1412–1419, jan 2017.
- [121] Tim M. Brown, Jacob Brouwer, G. Scott Samuelson, Franklin H. Holcomb, and Joel King. Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20) :5596–5605, oct 2008.
- [122] H. Dhaou, F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, and J. Lamloumi. Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by LaNi₅ and two related pseudobinary compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(5) :576–587, apr 2007.
- [123] F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :897–905, jan 2009.

- [124] Bruce J. Hardy and Donald L. Anton. Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II : Detailed models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7) :2992–3004, apr 2009.
- [125] C. A. Chung and Ci Jyun Ho. Thermal–fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10) :4351–4364, may 2009.
- [126] P. Muthukumar, A. Satheesh, U. Madhavakrishna, and Anupam Dewan. Numerical investigation of coupled heat and mass transfer during desorption of hydrogen in metal hydride beds. *Energy Conversion and Management*, 50(1) :69–75, jan 2009.
- [127] M. Gambini, M. Manno, and M. Vellini. Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21) :6178–6187, nov 2008.
- [128] P. Muthukumar, U. Madhavakrishna, and Anupam Dewan. Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18) :4988–4997, dec 2007.
- [129] Fusheng Yang, Xiangyu Meng, Jianqiang Deng, Yuqi Wang, and Zaoxiao Zhang. Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption—Parameter analysis and numerical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(3) :1014–1022, feb 2008.
- [130] Fusheng Yang, Xiangyu Meng, Jianqiang Deng, Yuqi Wang, and Zaoxiao Zhang. Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption : Improved formulation about parameter analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(4) :1852–1861, feb 2009.
- [131] Xiangyu Meng, Fusheng Yang, Zewei Bao, Jianqiang Deng, Nyallang N. Serge, and Zaoxiao Zhang. Theoretical study of a novel solar trigeneration system based on metal hydrides. *Applied Energy*, 87(6) :2050–2061, jun 2010.
- [132] S. S. Mohammadshahi, E. Mac A. Gray, and C. J. Webb. A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5) :3470–3484, feb 2016.
- [133] Jacob Robinson and Yahya Rahmat-Samii. Particle swarm optimization in electromagnetics. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 52(2) :397–407, feb 2004.
- [134] M. A. Panduro, C. A. Brizuela, L. I. Balderas, and D. A. Acosta. A Comparison of Genetic Algorithms, Particle Swarm Optimization and the Differential Evolution Method for the Design of Scannable Circular Antenna Arrays. *Progress In Electromagnetics Research B*, 13(13) :171–186, 2009.
- [135] Jianwei Ren, Nicholas M. Musyoka, Henrietta W. Langmi, Mkhulu Mathe, and Shijun Liao. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions : A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1) :289–311, jan 2017.

- [136] Jingjing Liu, Zhi Zheng, Honghui Cheng, Kang Li, Kai Yan, Xingbo Han, Yu Wang, and Yi Liu. Long-term hydrogen storage performance and structural evolution of LaNi₄Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 731 :172–180, jan 2018.
- [137] Jinmoo Nam, Johan Ko, and Hyunchul Ju. Three-dimensional modeling and simulation of hydrogen absorption in metal hydride hydrogen storage vessels. *Applied Energy*, 89(1) :164–175, jan 2012.
- [138] D. Chabane, F. Harel, A. Djerdir, D. Candusso, O. Elkedim, and N. Fenineche. Energetic modeling, simulation and experimental of hydrogen desorption in a hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2) :1034–1046, jan 2019.
- [139] Ali Zeaiter, David Chapelle, Dominique Perreux, Frédéric Thiebaud, and Philippe Nardin. Macro-modeling of a Hydrogen Solid Storage Cylindrical Tank. *Energy Procedia*, 74 :1440–1451, 2015.
- [140] J. Kennedy and R. Eberhart. Particle swarm optimization. *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, 4 :1942–1948.
- [141] STORN and R. Differential evolution—a simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces. *Technical report, International Computer Science Institute*, 11, 1995.
- [142] Ma Gang, Zhou Wei, and Chang Xiaolin. A novel particle swarm optimization algorithm based on particle migration. *Applied Mathematics and Computation*, 218(11) :6620–6626, feb 2012.
- [143] Luigi Rarità, Ivanka Stamova, and Stefania Tomasiello. Numerical schemes and genetic algorithms for the optimal control of a continuous model of supply chains. *Applied Mathematics and Computation*, 388 :125464, jan 2021.
- [144] Wen Bo Du, Yang Gao, Chen Liu, Zheng Zheng, and Zhen Wang. Adequate is better : particle swarm optimization with limited-information. *Applied Mathematics and Computation*, 268 :832–838, oct 2015.
- [145] Andries P. Engelbrecht. Fundamentals of computational swarm intelligence / A.P. Engelbrecht. *Hoboken : John Wiley & Sons, Ltd*, page 599, 2005.
- [146] D. Zhu, Y. Ait-Amirat, A. N’Diaye, and A. Djerdir. New dynamic modeling of a real embedded metal hydride hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(55) :29203–29211, nov 2019.
- [147] Radha Thangaraj, Millie Pant, Ajith Abraham, and Pascal Bouvry. Particle swarm optimization : Hybridization perspectives and experimental illustrations. *Applied Mathematics and Computation*, 217(12) :5208–5226, feb 2011.
- [148] Maurice Clerc and James Kennedy. The particle swarm—explosion, stability, and convergence in a multidimensional complex space. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6(1) :58–73, feb 2002.
- [149] J. Robinson, S. Sinton, and Y. Rahmat-Samii. Particle swarm, genetic algorithm, and their hybrids : optimization of a profiled corrugated horn antenna. *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (IEEE Cat. No.02CH37313)*, 1 :314–317.

- [150] Hsin Chuan Kuo and Ching Hai Lin. A Directed Genetic Algorithm for global optimization. *Applied Mathematics and Computation*, 219(14) :7348–7364, mar 2013.
- [151] Yi Tung Kao and Erwie Zahara. A hybrid genetic algorithm and particle swarm optimization for multimodal functions. *Applied Soft Computing*, 8(2) :849–857, mar 2008.
- [152] S. M. Vaitheeswaran. Dual Beam Synthesis Using Element Position Perturbations and the G3-GA Algorithm. *Progress In Electromagnetics Research*, 87 :43–61, 2008.
- [153] Vitaliy Feoktistov and Stefan Janaqi. Generalization of the strategies in differential evolution. *Proceedings - International Parallel and Distributed Processing Symposium, IPDPS 2004 (Abstracts and CD-ROM)*, 18 :2341–2346, 2004.
- [154] Carlos Rocha-Alicano, David Covarrubias-Rosales, Carlos Brizuela-Rodriguez, and Marco Panduro-Mendoza. Differential evolution algorithm applied to sidelobe level reduction on a planar array. *AEU - International Journal of Electronics and Communications*, 61(5) :286–290, may 2007.
- [155] Saber M. Elsayed, Ruhul A. Sarker, and Daryl L. Essam. A self-adaptive combined strategies algorithm for constrained optimization using differential evolution. *Applied Mathematics and Computation*, 241 :267–282, aug 2014.
- [156] Shiwen Yang, Anyong Qing, and Yeow Beng Gan. Synthesis of low sidelobe antenna arrays using the differential evolution algorithm. *IEEE Antennas and Propagation Society, AP-S International Symposium (Digest)*, 1 :780–783, 2003.
- [157] Rainer Storn and Kenneth Price. Minimizing the real functions of the ICEC’96 contest by differential evolution. *Proceedings of the IEEE Conference on Evolutionary Computation*, pages 842–844, 1996.
- [158] Iztok Fister, Aleksandra Tepeh, and Iztok Fister. Epistatic arithmetic crossover based on Cartesian graph product in ensemble differential evolution. *Applied Mathematics and Computation*, 283 :181–194, jun 2016.
- [159] Charles Higel, Fabien Harel, Denis Candusso, Sébastien Faivre, Alexandre Ravey, Damien Guilbert, Abdoul N’diaye, Arnaud Gaillard, David Bouquain, Abdesslem Djerdir, C Higel, F Harel, D Candusso, S Faivre, A Ravey, D Guilbert, A Ndiaye, A Gaillard, D Bouquain, and A Djerdir. Part 1 : Mobyost vehicle & apos;s powertrain modeling, simulation and sizing Part 1 : Mobyost vehicle’s powertrain modeling, simulation and sizing PART 1-MOBYPOST VEHICLE’S POWERTRAIN MODELLING, SIMULATION AND SIZING. page 2357414, 2013.
- [160] Sebastien Faivre, Alexandre Ravey, Damien Guibert, Abdoul Ndiaye, Arnaud Gaillard, Davis Bouquain, Abdesslem Djerdir, Charles Higeul, Fabien Harel, and Denis Candusso. Part 2- Mobyost vehicle’s powertrain design and experimental validation - Archive ouverte HAL, 2013.
- [161] Louis Schlapbach and Andreas Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Materials for Sustainable Energy : A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pages 265–270, jan 2010.

- [162] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4) :1693–1705, feb 2010.
- [163] Maxime BOTZUNG. *Conception et Intégration d'un stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [164] James Kennedy. Particle swarm : Social adaptation of knowledge. *Proceedings of the IEEE Conference on Evolutionary Computation, ICEC*, pages 303–308, 1997.
- [165] Yuhui Shi and Russell C. Eberhart. Empirical study of particle swarm optimization. *Proceedings of the 1999 Congress on Evolutionary Computation, CEC 1999*, 3 :1945–1950, 1999.
- [166] Raquel Busqué, Ricardo Torres, Joan Grau, Vicente Roda, and Attila Husar. Effect of metal hydride properties in hydrogen absorption through 2D-axisymmetric modeling and experimental testing in storage canisters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30) :19114–19125, jul 2017.
- [167] Raquel Busqué, Ricardo Torres, Joan Grau, Vicente Roda, and Attila Husar. Mathematical modeling, numerical simulation and experimental comparison of the desorption process in a metal hydride hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(35) :16929–16940, aug 2018.
- [168] Kui Jiao, Xianguo Li, Yan Yin, Yibo Zhou, Shuhai Yu, and Qing Du. Effects of various operating conditions on the hydrogen absorption processes in a metal hydride tank. *Applied Energy*, 94 :257–269, jun 2012.
- [169] Chubin Wan, Xin Ju, Ying Qi, Yimeng Zhang, Shumao Wang, Xiaopeng Liu, and Lijun Jiang. Synchrotron XRD and XANES studies of cerium-doped NaAlH₄ : Elucidation of doping induced structure changes and electronic state. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2) :60–64, jul 2009.
- [170] P. D. Goodell. Stability of rechargeable hydriding alloys during extended cycling. *Journal of the Less Common Metals*, 99(1) :1–14, may 1984.
- [171] B. Joseph, A. Iadecola, B. Schiavo, A. Cognigni, L. Olivi, and N. L. Saini. Large atomic disorder in nanostructured LaNi₅ alloys : A La L₃-edge extended X-ray absorption fine structure study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(8) :1069–1072, aug 2010.
- [172] R. L. Cohen, K. W. West, and J. H. Wernick. Degradation of LaNi₅ by temperature-induced cycling. *Journal of the Less Common Metals*, 73(2) :273–279, sep 1980.
- [173] R. L. Cohen and K. W. West. Intrinsic cycling degradation in LaNi₅ and annealing procedures for re-forming the material. *Journal of the Less Common Metals*, 95(1) :17–23, nov 1983.
- [174] Hirohisa Uchida and Yasuo Naragaki. Influence of the Cyclic Hydriding-Dehydriding Treatment on Pressure-Composition-Temperature Relations of the Lani₅ – H System. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 179 :93–101, 1993.

- [175] P. Dantzer. Static, dynamic and cycling studies on hydrogen in the intermetallics LaNi₅ and LaNi_{4.77}Al_{0.22}. *Journal of the Less Common Metals*, 131(1-2) :349–363, mar 1987.
- [176] Dhanesh Chandra, Sandeep Bagchi, Steven W. Lambert, William N. Cathey, Franklin E. Lynch, and Robert C. Bowman. Long-term thermal cycling studies on LaNi_{5.2}. *Journal of Alloys and Compounds*, 199(1-2) :93–100, sep 1993.
- [177] Hirohisa Uchida and Yen C. Huang. Current Problems in the Development and Application of Hydrogen Storage Materials. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 164(Part 2) :1275–1284, 1989.
- [178] Rajesh K. Ahluwalia and Xiaohua Wang. Fuel cell systems for transportation : Status and trends. *Journal of Power Sources*, 177(1) :167–176, feb 2008.
- [179] Jung Ho Wee. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(8) :1720–1738, oct 2007.
- [180] Lixin Fan, Zhengkai Tu, and Siew Hwa Chan. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies : A review. *Energy Reports*, 7 :8421–8446, nov 2021.
- [181] Shintaro Tanaka, Kenji Nagumo, Masakuni Yamamoto, Hiroto Chiba, Keiko Yoshida, and Ryu Okano. Fuel cell system for Honda CLARITY fuel cell. *eTransportation*, 3, feb 2020.
- [182] Ekin Özgirgin, Yilser Devrim, and Ayhan Albostan. Modeling and simulation of a hybrid photovoltaic (PV) module-electrolyzer-PEM fuel cell system for micro-generation applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(44) :15336–15342, 2015.
- [183] Satish G. Kandlikar and Zijie Lu. Thermal management issues in a PEMFC stack - A brief review of current status. *Applied Thermal Engineering*, 29(7) :1276–1280, may 2009.
- [184] Viral Mehta and Joyce Smith Cooper. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114(1) :32–53, feb 2003.
- [185] Zhixiang Liu, Haiyong Zhang, Cheng Wang, and Zongqiang Mao. Numerical simulation for rib and channel position effect on PEMFC performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7) :2802–2806, apr 2010.
- [186] Tabbi Wilberforce, Zaki El-Hassan, F. N. Khatib, Ahmed Al Makky, Jim Mooney, Ahmad Barouaji, James G. Carton, and Abdul Ghani Olabi. Development of Bipolar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(40) :25663–25685, oct 2017.
- [187] Sang One Kim, Seong Yun Kim, and Minkook Kim. Improving the electrical performance of a carbon fiber reinforced polymer bipolar plate using a resin squeeze-out preprocess. *Composites Communications*, 32, jun 2022.
- [188] Atul Kumar and R. G. Reddy. Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell with metal foam in the flow-field of the bipolar/end plates. *Journal of Power Sources*, 114(1) :54–62, feb 2003.

- [189] E. J. Taylor, E. B. Anderson, and N. R. K. Vilambi. Preparation of High-Platinum-Utilization Gas Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(5) :L45–L46, may 1992.
- [190] Trung V. Nguyen and Ralph E. White. A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(8) :2178–2186, aug 1993.
- [191] Ermete Antolini. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy and Environmental Science*, 2(9) :915–931, 2009.
- [192] Jianlin Cao, Xiaoqian Zhang, Xinxin Ou, Tao Liu, Tao Xing, Zhi Li, Xin Zhou, Hao Yan, Yibin Liu, Xiang Feng, Yongxiao Tuo, Chaohe Yang, and De Chen. Reactant adsorption modulation by Fe and K in Pt catalyst for highly effective CO preferential oxidation in practical conditions. *Chemical Engineering Journal*, 444, sep 2022.
- [193] Mohammad Bagher Karimi, Fereidoon Mohammadi, and Khadijeh Hooshyari. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54) :28919–28938, nov 2019.
- [194] D. Bevers, N. Wagner, and M. Von Bradke. Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(1) :57–63, 1998.
- [195] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, and A. Schneider. Dry layer preparation and characterization of polymer electrolyte fuel cell components. *Journal of Power Sources*, 86(1) :352–362, 2000.
- [196] Hongtan Liu, Tianhong Zhou, and Ping Cheng. Transport phenomena analysis in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Heat Transfer*, 127(12) :1363–1379, dec 2005.
- [197] F. J. Asensio, J. I. San Martín, I. Zamora, G. Saldaña, and O. Oñederra. Analysis of electrochemical and thermal models and modeling techniques for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113, oct 2019.
- [198] K. D. Kreuer. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*, 97(1-4) :1–15, may 1997.
- [199] Ruoyi Deng, Zhangxun Xia, Ruili Sun, Suli Wang, and Gongquan Sun. Nanostructured ultrathin catalyst layer with ordered platinum nanotube arrays for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 43 :33–39, apr 2020.
- [200] Jason R. Kolodziej. Thermal dynamic modeling and nonlinear control of a proton exchange membrane fuel cell stack. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4(3) :255–260, aug 2007.
- [201] M. A. Hannan, F. A. Azidin, and A. Mohamed. Hybrid electric vehicles and their challenges : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 :135–150, 2014.
- [202] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, and T. J. Harris. Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell : II . Empirical Model Development. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(1) :9–15, jan 1995.

- [203] Soren J. Andreasen, Leanne Ashworth, Ian N. Remon, Peder L. Rasmussen, and Mads P. Nielsen. Modeling and Implementation of a 1 kW, Air Cooled HTPEM Fuel Cell in a Hybrid Electrical Vehicle. *ECS Transactions*, 12(1) :639–650, may 2008.
- [204] J. M. Lee and B. H. Cho. A dynamic model of a PEM fuel cell system. *Conference Proceedings - IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition - APEC*, pages 720–724, 2009.
- [205] J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperrière, F. Laurencelle, and T. K. Bose. Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(6) :625–629, jun 2001.
- [206] K.K.T. Thanapalan, J.G. Williams, G.P. Liu, and D. Rees. MODELLING OF A PEM FUEL CELL SYSTEM. *IFAC Proceedings Volumes*, 41(2) :4636–4641, 2008.
- [207] Junbom Kim, Seong-Min Lee, Supramaniam Srinivasan, and Charles E. Chamberlin. Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8) :2670–2674, aug 1995.
- [208] P. R. Pathapati, X. Xue, and J. Tang. A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system. *Renewable Energy*, 30(1) :1–22, jan 2005.
- [209] Daniela Chrenko, Marie Cécile Péra, and Daniel Hissel. Fuel cell system modeling and control with energetic macroscopic representation. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, pages 169–174, 2007.
- [210] Andrew G. Star, Guanxiong Wang, Samantha Medina, Svitlana Pylypenko, and K. C. Neyerlin. Mass transport characterization of platinum group metal-free polymer electrolyte fuel cell electrodes using a differential cell with an integrated electrochemical sensor. *Journal of Power Sources*, 450, feb 2020.
- [211] Anders R. Korsgaard, Mads P. Nielsen, and Søren K. Kær. Part one : A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(7) :1909–1920, apr 2008.
- [212] Yanjun Li, Houjun Wang, and Zhijian Dai. Using artificial neural network to control the temperature of fuel cell. *2006 International Conference on Communications, Circuits and Systems, ICCAS, Proceedings*, 3 :2159–2162, 2006.
- [213] W. R.W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A.A. Hamid, R. Mohamed, and T. Husaini. PEM fuel cell system control : A review. *Renewable Energy*, 113 :620–638, dec 2017.
- [214] Alexandros Arsalis, Mads P. Nielsen, and Søren K. Kær. Modeling and off-design performance of a 1kWe HT-PEMFC (high temperature-proton exchange membrane fuel cell)-based residential micro-CHP (combined-heat-and-power) system for Danish single-family households. *Energy*, 36(2) :993–1002, 2011.
- [215] Bin Lin, Yixiang Shi, Meng Ni, and Ningsheng Cai. Numerical investigation on impacts on fuel velocity distribution nonuniformity among solid oxide fuel cell unit channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(7) :3035–3047, feb 2015.

- [216] Mohammad Hemmat Esfe and Masoud Afrand. A review on fuel cell types and the application of nanofluid in their cooling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140(4) :1633–1654, may 2020.
- [217] John Nolan and Jason Kolodziej. Modeling of an automotive fuel cell thermal system. *Journal of Power Sources*, 195(15) :4743–4752, aug 2010.
- [218] Santiago Navarro Giménez, Juan Manuel Herrero Durá, Francesc Xavier Blasco Ferragud, and Raúl Simarro Fernández. Design and experimental validation of the temperature control of a PEMFC stack by applying multiobjective optimization. *IEEE Access*, 8 :183324–183343, 2020.
- [219] Paul E. Dodds, Iain Staffell, Adam D. Hawkes, Francis Li, Philipp Grünewald, Will McDowall, and Paul Ekins. Hydrogen and fuel cell technologies for heating : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5) :2065–2083, feb 2015.
- [220] Elio Jannelli, Mariagiovanna Minutillo, and Alessandra Perna. Analyzing microcogeneration systems based on LT-PEMFC and HT-PEMFC by energy balances. *Applied Energy*, 108 :82–91, 2013.
- [221] L. Dumercy, R. Glises, H. Louahlia-Gualous, and J. M. Kauffmann. Thermal management of a PEMFC stack by 3D nodal modeling. *Journal of Power Sources*, 156(1 SPEC. ISS.) :78–84, may 2006.
- [222] Amir Faghri and Zhen Guo. Integration of heat pipe into fuel cell technology. *Heat Transfer Engineering*, 29(3) :232–238, mar 2008.
- [223] Ahmad Baroutaji, Arun Arjunan, Mohamad Ramadan, John Robinson, Abed Alaswad, Mohammad Ali Abdelkareem, and Abdul Ghani Olabi. Advancements and prospects of thermal management and waste heat recovery of PEMFC. *International Journal of Thermofluids*, 9, feb 2021.
- [224] Adam Hawkes, Iain Staffell, Dan Brett, and Nigel Brandon. Fuel cells for microcombined heat and power generation. *Energy and Environmental Science*, 2(7) :729–744, 2009.
- [225] Vincenzo Liso, Mads Pagh Nielsen, Søren Knudsen Kær, and Henrik H. Mortensen. Thermal modeling and temperature control of a PEM fuel cell system for forklift applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16) :8410–8420, may 2014.
- [226] J. Haubrock, G. Heideck, and Z. Styczynski. Dynamic investigation on proton exchange membrane fuel cell systems. *2007 IEEE Power Engineering Society General Meeting, PES*, 2007.
- [227] Zirong Yang, Qing Du, Zhiwei Jia, Chunguang Yang, Jin Xuan, and Kui Jiao. A comprehensive proton exchange membrane fuel cell system model integrating various auxiliary subsystems. *Applied Energy*, 256, dec 2019.
- [228] Emmanuel Ogungbemi, Tabbi Wilberforce, Oluwatosin Ijaodola, James Thompson, and Abdul Ghani Olabi. Review of operating condition, design parameters and material properties for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 45(2) :1227–1245, feb 2021.

- [229] J. J. Hwnag, W. R. Chang, R. G. Peng, P. Y. Chen, and A. Su. Experimental and numerical studies of local current mapping on a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20) :5718–5727, oct 2008.
- [230] Elham Hosseinzadeh, Masoud Rokni, Abid Rabbani, and Henrik Hilleke Mortensen. Thermal and water management of low temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell in fork-lift truck power system. *Applied Energy*, 104 :434–444, 2013.
- [231] Yang Yu, Ming Chen, Shahid Zaman, Shuang Xing, Min Wang, and Haijiang Wang. Thermal management system for liquid-cooling PEMFC stack : From primary configuration to system control strategy. *eTransportation*, 12, may 2022.
- [232] Xi Chen, Jianghai Xu, Ye Fang, Wenbin Li, Yuejiao Ding, Zhongmin Wan, Xiaodong Wang, and Zhengkai Tu. Temperature and humidity management of PEM fuel cell power system using multi-input and multi-output fuzzy method. *Applied Thermal Engineering*, 203, feb 2022.
- [233] Jongmin Choi, Yoon Ho Kim, Yongtaek Lee, Kyu Jung Lee, and Yongchan Kim. Numerical analysis on the performance of cooling plates in a PEFC. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 22(7) :1417–1425, jul 2008.
- [234] Andrew Higier and Hongtan Liu. Optimization of PEM fuel cell flow field via local current density measurement. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(5) :2144–2150, mar 2010.
- [235] Hong Sun, Guangsheng Zhang, Liejin Guo, and Hongtan Liu. A Study of dynamic characteristics of PEM fuel cells by measuring local currents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(13) :5529–5536, jul 2009.
- [236] M. Shen and K. Scott. Power loss and its effect on fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 148(1-2) :24–31, sep 2005.
- [237] Ahmet Lokurlu, Thomas Grube, Bernd H ohlein, and Detlef Stolten. Fuel cells for mobile and stationary applications - Cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(7) :703–711, jul 2003.
- [238] Agus P. Sasmito, Erik Birgersson, and Arun S. Mujumdar. Numerical investigation of liquid water cooling for a proton exchange membrane fuel cell stack. *Heat Transfer Engineering*, 32(2) :151–167, feb 2011.
- [239] Paul Rodatz, Felix B uchi, Chris Onder, and Lino Guzzella. Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions. *Journal of Power Sources*, 128(2) :208–217, apr 2004.
- [240] Siliang Cheng, Chuan Fang, Liangfei Xu, Jianqiu Li, and Minggao Ouyang. Model-based temperature regulation of a PEM fuel cell system on a city bus. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(39) :13566–13575, oct 2015.
- [241] Norazlianie Sazali, Wan Norharyati Wan Salleh, Ahmad Shahir Jamaludin, and Mohd Nizar Mhd Razali. New Perspectives on Fuel Cell Technology : A Brief Review. *Membranes 2020, Vol. 10, Page 99*, 10(5) :99, may 2020.

- [242] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Haijiang Wang, Jiujun Zhang, Jun Shen, Shaohong Wu, and Walter Merida. A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1) :104–119, sep 2008.
- [243] R. F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, and A. Pozio. Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(17) :3592–3598, apr 2006.
- [244] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review. *Journal of Power Sources*, 163(2) :755–767, jan 2007.
- [245] Siyu Ye, Miho Hall, Hong Cao, and Ping He. Degradation Resistant Cathodes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *ECS Transactions*, 3(1) :657–666, oct 2006.
- [246] Yangjun Zhang, Minggao Ouyang, Qingchun Lu, Jianxi Luo, and Xihao Li. A model predicting performance of proton exchange membrane fuel cell stack thermal systems. *Applied Thermal Engineering*, 24(4) :501–513, mar 2004.
- [247] Laetitia Dubau, Luis Castanheira, Frédéric Maillard, Marian Chatenet, Olivier Lottin, Gaël Maranzana, Jérôme Dillet, Adrien Lamibrac, Jean Christophe Perrin, Eddy Moukheiber, Assma Elkaddouri, Gilles De Moor, Corine Bas, Lionel Flandin, and Nicolas Caqué. A review of PEM fuel cell durability : Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment*, 3(6) :540–560, nov 2014.
- [248] Yeh Hung Lai, Pinkhas A. Rapaport, Chunxin Ji, and Vinod Kumar. Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 184(1) :120–128, sep 2008.
- [249] Jingrong Yu, Toyoaki Matsuura, Yusuke Yoshikawa, Md Nazrul Islam, and Michio Hori. In situ analysis of performance degradation of a PEMFC under nonsaturated humidification. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(3), 2005.
- [250] Jekan Thangavelautham. Degradation in PEM Fuel Cells and Mitigation Strategies Using System Design and Control. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, may 2018.
- [251] Amanda Collier, Haijiang Wang, Xiao Zi Yuan, Jiujun Zhang, and David P. Wilkinson. Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(13) :1838–1854, oct 2006.
- [252] Yimeng Peng, Xiaohui Yan, Chen Lin, Shuiyun Shen, Jiewei Yin, and Junliang Zhang. Effects of flow field on thermal management in proton exchange membrane fuel cell stacks : A numerical study. *International Journal of Energy Research*, 45(5) :7617–7630, apr 2021.
- [253] S. R. Samms, S. Wasmus, and R. F. Savinell. Thermal Stability of Nafion® in Simulated Fuel Cell Environments. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(5) :1498–1504, may 1996.

- [254] Jun Okano, Yoshio Matsushita, and Keiichi Okajima. Evaluation of PEFC Stack Performance and Effects of Cooling Failure. *ECS Transactions*, 16(24) :141–150, mar 2009.
- [255] Yoshio Nosaka, Kenji Ohtaka, Nobuaki Ohguri, and Atsuko Y. Nosaka. Detection of OH Radicals Generated in Polymer Electrolyte Membranes of Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(4) :B430, 2011.
- [256] Héctor R. Colón-Mercado and Branko N. Popov. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155(2) :253–263, apr 2006.
- [257] Ping Yu, Marianne Pemberton, and Paul Plasse. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 144(1) :11–20, jun 2005.
- [258] Jian Zhao, Samaneh Shahgaldi, Adnan Ozden, Ibrahim E. Alaefour, Xianguo Li, and Feridun Hamdullahpur. Effect of catalyst deposition on electrode structure, mass transport and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Applied Energy*, 255, dec 2019.
- [259] Saurabh A. Vilekar and Ravindra Datta. The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(8) :2241–2247, apr 2010.
- [260] Chunzhi He, Sanket Desai, Garth Brown, and Srinivas Bollepalli. PEM fuel cell catalysts : Cost, performance, and durability. *Electrochemical Society Interface*, 14(3) :41–44, sep 2005.
- [261] Junji Xuan, Yueren Liu, Likun Xu, Shuangfeng Bai, Yonglei Xin, Li Wang, Guodong Zhang, Yan Su, Lili Xue, and Li Li. Investigation of acidity on corrosion behavior and surface properties of SS304 in simulated PEMFC cathode environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(54) :22938–22951, jun 2022.
- [262] Yun Wang, Daniela Fernanda Ruiz Diaz, Ken S. Chen, Zhe Wang, and Xavier Cordobes Adroher. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today*, 32 :178–203, jan 2020.
- [263] Jeanette E. Owejan, Paul T. Yu, and Rohit Makharia. Mitigation of Carbon Corrosion in Microporous Layers in PEM Fuel Cells. *ECS Transactions*, 11(1) :1049–1057, sep 2007.
- [264] Masanobu Uchimura and Shyam S. Kocha. The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability. *ECS Transactions*, 11(1) :1215–1226, sep 2007.
- [265] M. Saufi Sulaiman, B. Singh, and W. A.N.W. Mohamed. Experimental and theoretical study of thermoelectric generator waste heat recovery model for an ultra-low temperature PEM fuel cell powered vehicle. *Energy*, 179 :628–646, jul 2019.
- [266] Gioele Di Marcoberardino, Giampaolo Manzolini, Cécile Guignard, and Violaine Magaud. Optimization of a micro-CHP system based on polymer electrolyte membrane fuel cell and membrane reactor from economic and life cycle assessment point of view. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 131 :70–83, sep 2018.

- [267] Mahmood Chahartaghi and Behrad Alizadeh Kharkeshi. Performance analysis of a combined cooling, heating and power system with PEM fuel cell as a prime mover. *Applied Thermal Engineering*, 128 :805–817, jan 2018.
- [268] Huawei Chang, Xiangxiang Xu, Jun Shen, Shuiming Shu, and Zhengkai Tu. Performance analysis of a micro-combined heating and power system with PEM fuel cell as a prime mover for a typical household in North China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45) :24965–24976, sep 2019.
- [269] Ahmad Baroutaji, Arun Arjunan, Mohamad Ramadan, John Robinson, Abed Alaswad, Mohammad Ali Abdelkareem, and Abdul Ghani Olabi. Advancements and prospects of thermal management and waste heat recovery of PEMFC. *International Journal of Thermofluids*, 9 :100064, feb 2021.
- [270] Hussam Jouhara, Navid Khordehgah, Sulaiman Almahmoud, Bertrand Delpéch, Amisha Chauhan, and Savvas A. Tassou. Waste heat recovery technologies and applications. *Thermal Science and Engineering Progress*, 6 :268–289, jun 2018.
- [271] Pan Zhao, Jiangfeng Wang, Lin Gao, and Yiping Dai. Parametric analysis of a hybrid power system using organic Rankine cycle to recover waste heat from proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4) :3382–3391, feb 2012.
- [272] Andreas G. Yiotis, Michael E. Kainourgiakis, Lefteris I. Kosmidis, Georgia C. Charalambopoulou, and Athanassios K. Stubos. Thermal coupling potential of Solid Oxide Fuel Cells with metal hydride tanks : Thermodynamic and design considerations towards integrated systems. *Journal of Power Sources*, 269 :440–450, dec 2014.
- [273] Yicheng Huang, Xuelian Xiao, Huifang Kang, Jianguo Lv, Rui Zeng, and Jun Shen. Thermal management of polymer electrolyte membrane fuel cells : A critical review of heat transfer mechanisms, cooling approaches, and advanced cooling techniques analysis. *Energy Conversion and Management*, 254, feb 2022.
- [274] Puqing Yang and Houcheng Zhang. Parametric analysis of an irreversible proton exchange membrane fuel cell/absorption refrigerator hybrid system. *Energy*, 85 :458–467, jun 2015.
- [275] Guangsheng Zhang and Satish G. Kandlikar. A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3) :2412–2429, 2012.
- [276] A. De las Heras, F. J. Vivas, F. Segura, M. J. Redondo, and J. M. Andújar. Air-cooled fuel cells : Keys to design and build the oxidant/cooling system. *Renewable Energy*, 125 :1–20, sep 2018.
- [277] Setareh Shahsavari, Andrew Desouza, Majid Bahrami, and Erik Kjeang. Thermal analysis of air-cooled PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23) :18261–18271, dec 2012.

- [278] Farshid Mahmoodi and Rahbar Rahimi. Experimental and numerical investigating a new configured thermal coupling between metal hydride tank and PEM fuel cell using heat pipes. *Applied Thermal Engineering*, 178 :115490, sep 2020.
- [279] Mardit Matian, Andrew Marquis, and Nigel Brandon. Model based design and test of cooling plates for an air-cooled polymer electrolyte fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10) :6051–6066, may 2011.
- [280] Reza Omrani, Huy Quoc Nguyen, and Bahman Shabani. Thermal coupling of an open-cathode proton exchange membrane fuel cell with metal hydride canisters : An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53) :28940–28950, oct 2020.
- [281] Jason Clement and Xia Wang. Experimental investigation of pulsating heat pipe performance with regard to fuel cell cooling application. *Applied Thermal Engineering*, 50(1) :268–274, jan 2013.
- [282] Anggito P. Tetuko, Bahman Shabani, and John Andrews. Thermal coupling of PEM fuel cell and metal hydride hydrogen storage using heat pipes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7) :4264–4277, feb 2016.
- [283] Seung Man Baek, Seung Ho Yu, Jin Hyun Nam, and Charn Jung Kim. A numerical study on uniform cooling of large-scale PEMFCs with different coolant flow field designs. *Applied Thermal Engineering*, 31(8-9) :1427–1434, jun 2011.
- [284] Tabbi Wilberforce, Zaki El-Hassan, F. N. Khatib, Ahmed Al Makky, Ahmad Baroutaji, James G. Carton, and Abdul G. Olabi. Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(40) :25695–25734, oct 2017.
- [285] David L. Wood, Jung S. Yi, and Trung V. Nguyen. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 43(24) :3795–3809, aug 1998.
- [286] M. R. Islam, B. Shabani, G. Rosengarten, and J. Andrews. The potential of using nanofluids in PEM fuel cell cooling systems : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48 :523–539, aug 2015.
- [287] Mohammad Rafiqul Islam, Bahman Shabani, and Gary Rosengarten. Nanofluids to improve the performance of PEM fuel cell cooling systems : A theoretical approach. *Applied Energy*, 178 :660–671, sep 2016.
- [288] Irnie Zakaria, W. A.N.W. Mohamed, W. H. Azmi, A. M.I. Mamat, Rizalman Mamat, and W. R.W. Daud. Thermo-electrical performance of PEM fuel cell using Al₂O₃ nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 119 :460–471, apr 2018.
- [289] R. E. Rosli, A. B. Sulong, W. R.W. Daud, M. A. Zulkifley, T. Husaini, M. I. Rosli, E. H. Majlan, and M. A. Haque. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14) :9293–9314, apr 2017.

- [290] Jing Zhao, Qifei Jian, and Zipeng Huang. Experimental study on heat transfer performance of vapor chambers with potential applications in thermal management of proton exchange membrane fuel cells. *Applied Thermal Engineering*, 180 :115847, nov 2020.
- [291] A. Fly and R. H. Thring. A comparison of evaporative and liquid cooling methods for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(32) :14217–14229, aug 2016.
- [292] Agus P. Sasmito, Tariq Shamim, and Arun S. Mujumdar. Passive thermal management for PEM fuel cell stack under cold weather condition using phase change materials (PCM). *Applied Thermal Engineering*, 58(1-2) :615–625, sep 2013.
- [293] Yangyang Chen, Qifei Jian, Zhe Huang, Jing Zhao, Xingying Bai, and Deqiang Li. Improvement of thermal management of proton exchange membrane fuel cell stack used for portable devices by integrating the ultrathin vapor chamber. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(74) :36995–37006, oct 2021.
- [294] Huy Quoc Nguyen and Bahman Shabani. Thermal management of metal hydride hydrogen storage using phase change materials for standalone solar hydrogen systems : An energy/exergy investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3) :1735–1751, jan 2022.
- [295] Marcos Vinício Oro, Rogério Gomes de Oliveira, and Edson Bazzo. An integrated solution for waste heat recovery from fuel cells applied to adsorption systems. *Applied Thermal Engineering*, 136 :747–754, may 2018.
- [296] Huy Quoc Nguyen and Bahman Shabani. Proton exchange membrane fuel cells heat recovery opportunities for combined heating/cooling and power applications. *Energy Conversion and Management*, 204, jan 2020.
- [297] Alexandros Arsalis. A comprehensive review of fuel cell-based micro-combined-heat-and-power systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105 :391–414, may 2019.
- [298] Huy Quoc Nguyen, Asma Mohamad Aris, and Bahman Shabani. PEM fuel cell heat recovery for preheating inlet air in standalone solar-hydrogen systems for telecommunication applications : An exergy analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4) :2987–3003, jan 2016.
- [299] A. G. Olabi, Tabbi Wilberforce, Enas Taha Sayed, Khaled Elsaid, and Mohammad Ali Abdelkareem. Prospects of fuel cell combined heat and power systems. *Energies*, 13(15), aug 2020.
- [300] Mohamad Alijanpour sheshpoli, Seyed Soheil Mousavi Ajarostaghi, and Mojtaba Aghajani Delavar. Waste heat recovery from a 1180 kW proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system by Recuperative organic Rankine cycle (RORC). *Energy*, 157 :353–366, aug 2018.
- [301] Tianqi He, Rongqi Shi, Jie Peng, Weilin Zhuge, and Yangjun Zhang. Waste heat recovery of a PEMFC system by using organic Rankine cycle. *Energies*, 9(4), apr 2016.

- [302] Tetsuya Wakui, Kento Sawada, Hiroki Kawayoshi, Ryohei Yokoyama, Hiroshi Iitaka, and Hirohisa Aki. Optimal operations management of residential energy supply networks with power and heat interchanges. *Energy and Buildings*, 151 :167–186, sep 2017.
- [303] Tetsuya Wakui, Hiroki Kawayoshi, and Ryohei Yokoyama. Optimal structural design of residential power and heat supply devices in consideration of operational and capital recovery constraints. *Applied Energy*, 163 :118–133, feb 2016.
- [304] Eun Jung Choi, Jin Young Park, and Min Soo Kim. A comparison of temperature distribution in PEMFC with single-phase water cooling and two-phase HFE-7100 cooling methods by numerical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(29) :13406–13419, jul 2018.
- [305] P. Pfeifer, C. Wall, O. Jensen, H. Hahn, and M. Fichtner. Thermal coupling of a high temperature PEM fuel cell with a complex hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8) :3457–3466, may 2009.
- [306] Jinmoo Nam, Johan Ko, and Hyunchul Ju. Three-dimensional modeling and simulation of hydrogen absorption in metal hydride hydrogen storage vessels. *Applied Energy*, 89(1) :164–175, 2012.
- [307] Amir Amirfazli, Saeed Asghari, and Morteza Koosha. Mathematical modeling and simulation of thermal management in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 268 :533–545, dec 2014.
- [308] T. Førde, J. Eriksen, A. G. Pettersen, P. J.S. Vie, and Ulleberg. Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16) :6730–6739, aug 2009.
- [309] Z. Jiang, R. A. Dougal, S. Liu, S. A. Gadre, A. D. Ebner, and J. A. Ritter. Simulation of a thermally coupled metal-hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 142(1-2) :92–102, mar 2005.
- [310] Huy Quoc Nguyen and Bahman Shabani. Review of metal hydride hydrogen storage thermal management for use in the fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(62) :31699–31726, sep 2021.
- [311] Yehui Cui, Xiangguo Zeng, Junfeng Xiao, and Huaqin Kou. The comprehensive review for development of heat exchanger configuration design in metal hydride bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(4) :2461–2490, jan 2022.
- [312] Mohd Alam, Kuldeep Kumar, and Viresh Dutta. Dynamic modeling and experimental analysis of waste heat recovery from the proton exchange membrane fuel cell using thermoelectric generator. *Thermal Science and Engineering Progress*, 19 :100627, oct 2020.
- [313] S. M. Rahgoshay, A. A. Ranjbar, A. Ramiar, and E. Alizadeh. Thermal investigation of a PEM fuel cell with cooling flow field. *Energy*, 134 :61–73, 2017.
- [314] C. Song, L. E. Klebanoff, T. A. Johnson, B. S. Chao, A. F. Socha, J. M. Oros, C. J. Radley, S. Wingert, and J. S. Breit. Using metal hydride H₂ storage in mobile

- fuel cell equipment : Design and predicted performance of a metal hydride fuel cell mobile light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(27) :14896–14911, sep 2014.
- [315] Yiding Cao and Zhen Guo. Performance evaluation of an energy recovery system for fuel reforming of PEM fuel cell power plants. *Journal of Power Sources*, 109(2) :287–293, jul 2002.
- [316] Julien Ramousse, Olivier Lottin, Sophie Didierjean, and Denis Maillet. Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of Power Sources*, 192(2) :435–441, jul 2009.
- [317] Mohammad Hossein Ahmadi, Amin Mohammadi, Fathollah Pourfayaz, Mehdi Mehrpooya, Mokhtar Bidi, Antonio Valero, and Sergio Uson. Thermodynamic analysis and optimization of a waste heat recovery system for proton exchange membrane fuel cell using transcritical carbon dioxide cycle and cold energy of liquefied natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34 :428–438, aug 2016.
- [318] Sangseok Yu and Dohoy Jung. A study of operation strategy of cooling module with dynamic fuel cell system model for transportation application. *Renewable Energy*, 35(11) :2525–2532, nov 2010.
- [319] Kui Jiao, Xianguo Li, Yan Yin, Yibo Zhou, Shuhai Yu, and Qing Du. Effects of various operating conditions on the hydrogen absorption processes in a metal hydride tank. *Applied Energy*, 94 :257–269, 2012.
- [320] Amir Faghri and Zhen Guo. Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(19-20) :3891–3920, sep 2005.
- [321] R. Urbanczyk, S. Peil, D. Bathen, C. Heßke, J. Burfeind, K. Hauschild, M. Felderhoff, and F. Schüth. HT-PEM fuel cell system with integrated complex metal hydride storage tank. *Fuel Cells*, 11(6) :911–920, dec 2011.
- [322] A. Fly and R. H. Thring. Temperature regulation in an evaporatively cooled proton exchange membrane fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35) :11976–11982, sep 2015.
- [323] Mahdi Ramezanizadeh, Mohammad Alhuyi Nazari, Mohammad Hossein Ahmadi, and Lingen Chen. A review on the approaches applied for cooling fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 139 :517–525, aug 2019.
- [324] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and A. Ottaviano. Dynamic analysis of PEMFC-based CHP systems for domestic application. *Applied Energy*, 91(1) :13–28, 2012.
- [325] Chih Yung Wen, Yu Sheng Lin, Chien Heng Lu, and Tei Wei Luo. Thermal management of a proton exchange membrane fuel cell stack with pyrolytic graphite sheets and fans combined. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10) :6082–6089, may 2011.
- [326] M. Poerner and A. Rimpel. Waste heat recovery. *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (SCO₂) Based Power Cycles*, pages 255–267, jan 2017.

- [327] Brendan D. MacDonald and Andrew M. Rowe. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 161(1) :346–355, oct 2006.
- [328] Fabrizio Sossan, Henrik Bindner, Henrik Madsen, Dimitri Torregrossa, Lorenzo Reyes Chamorro, and Mario Paolone. A model predictive control strategy for the space heating of a smart building including cogeneration of a fuel cell-electrolyzer system. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 62 :879–889, 2014.
- [329] Santiago Navarro Gimenez, Juan Manuel Herrero Dura, Francesc Xavier Blasco Ferragud, and Raul Simarro Fernandez. Control-Oriented Modeling of the Cooling Process of a PEMFC-Based μ -CHP System. *IEEE Access*, 7 :95620–95642, 2019.
- [330] Jenn Jiang Hwang. Thermal control and performance assessment of a proton exchanger membrane fuel cell generator. *Applied Energy*, 108 :184–193, 2013.
- [331] W. R.W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A.A. Hamid, R. Mohamed, and T. Husaini. PEM fuel cell system control : A review. *Renewable Energy*, 113 :620–638, 2017.
- [332] P. Vega, C. Prada, and V. Aleixandre. Self-tuning predictive PID controller. *IEE Proceedings D : Control Theory and Applications*, 138(3) :303–311, 1991.
- [333] Tan Kok Kiong, Wang Qing-Guo, Hang Chang Chieh, and Tore J. Hägglund. Advances in PID Control. 1999.
- [334] Jialiang Lu, Guanrong Chen, and Hao Ying. Predictive fuzzy PID control : theory, design and simulation. *Information Sciences*, 137(1-4) :157–187, sep 2001.
- [335] Mercedes Chacón Vásquez and Reza Katebi. New Constrained Predictive PID controller for packet dropouts in Wireless Networked Control Systems *. *IFAC-PapersOnLine*, 51(4) :811–816, jan 2018.
- [336] M. Melnichuk, N. Silin, and H. A. Peretti. Optimized heat transfer fin design for a metal-hydride hydrogen storage container. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8) :3417–3424, may 2009.
- [337] Meric Cetin and Serdar Iplikci. A novel auto-tuning PID control mechanism for nonlinear systems. *ISA Transactions*, 58 :292–308, sep 2015.
- [338] P. M. Meshram and Rohit G. Kanojiya. Tuning of pid controller using ziegler-nichols method for speed control of dc motor. In *IEEE-International Conference On Advances In Engineering, Science And Management (ICAESM -2012)*, pages 117–122, 2012.
- [339] Peng Ren, Pucheng Pei, Yuehua Li, Ziyao Wu, Dongfang Chen, and Shangwei Huang. Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 80 :100859, sep 2020.
- [340] M. Ghasemi, A. Ramiar, A. A. Ranjbar, and S. M. Rahgoshay. A numerical study on thermal analysis and cooling flow fields effect on PEMFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(38) :24319–24337, 2017.

- [341] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and A. Ottaviano. An energetic-exergetic analysis of a residential CHP system based on PEM fuel cell. *Applied Energy*, 88(12) :4334–4342, 2011.