الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie Département de Génie Electrique Filière : Energies Renouvelables

Option: Energies Solaire Photovoltaïque

Réf:

Mémoire de Fin d'Etudes En vue de l'obtention du diplôme:

MASTER

Thème

Modélisation D'électrolyseur Proton Exchange Membrane (PEM)

Présenté par : BEN AMMAR Makhlouf EMBARKI Ala Eddine

Soutenu le : 30 septembre 2020

Devant le jury compose de :

Dr. ABDEDDAAIM Sabrina MCA Président
Dr. SAADI Aicha MCA Encadreur
Pr. BOUALAGA Rabhi MCA Examinateur

Année universitaire: 2019 / 2020

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العالى و البحث العلمى

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider Biskra Faculté des Sciences et de la Technologie Département de Génie Electrique Filière: Energies Renouvelables Option: Energies Solaire Photovoltaïque Mémoire de Fin d'Etudes En vue de l'obtention du diplôme:

MASTER

Thème

Modélisation D'électrolyseur Proton Exchange Membrane (PEM)

Présenté par : Avis favorable de l'encadreur :

BEN AMMAR Makhlouf Dr. SAADI Aicha

EMBARKI Ala Eddine

Avis favorable du Président du Jury Dr. ABDEDDAAIM Sabrina

Cachet et signature

Résume:

Le monde entier s'efforce toujours de réduire le niveau de pollution de l'environnement en recherchant des moyens de produire de l'énergie de manière propre et en grande quantité en utilisant les énergies renouvelables, c'est pourquoi nous sommes concentrés dans ce travail sur la modélisation de l'électrolyseur à eau (membrane échangeuse de protons) comme source de production d'hydrogène gazeux. Qui à son tour est stocké dans des flacons où nous l'utilisons pour produire de l'électricité.

Cet électrolyseur se compose de plusieurs types: thermique, électrochimique, thermodynamique et électrophorèse.

Ce dernier est composé de cinq parties principales, qui sont les suivantes : l'anode, la cathode, la membrane, la tension et le stockage. Les résultats de simulation de modèle physique plus illustratifs de notre travail en tenant compte de l'effet de pression, raccordement en série et la température sur la production d'hydrogène gazeux.

Les mots clés :

Production d'hydrogène, Membrane Échange de Protons, Électrolyseur de l'eau, Thermodynamique, Modélisation.

الملخص

لا يزال العالم أجمع يسعى حول تخفيض من مستوى التلوث البيئي وذلك عبر البحث عن طرق انتاج الطاقة بطرق نظيفة وبكميات كبيرة باستعمال الطاقات المتجددة، ولهذا ركزنا في عملنا هذا على نمذجة المحلل الكهربائي للماء (غشاء التبادل بالبروتونات) كمصدر لإنتاج غاز الهيدروجين والذي بدوره يخزن في قوارير حيث نستعملها في انتاج الكهرباء.

ويتكون هذا المحلل الكهربائي من عدة أنواع: الحراري، الكهروكيمياوي، الديناميكا الحرارية والكهربائي.

وهذا لأخير يتشكل من خمسة أجزاء رئيسية وهي كلآتي: لأنود، الكاتود، الغشاء، الجهد الكهربائي والتخزين. ونتائج المحاكاة لنموذج الفيزيائي أكثر ايضاحا لعملنا هذا مع أخذ بعين لاعتبار تأثير عامل الضغط، الربط على التسلسل ودرجة الحرارة على إنتاج غاز الهيدروجين.

الكلمات المفتاحية:

انتاج الهيدروجين، غشاء التبادل بالبروتونات، المحلل الكهربائي للماء، الديناميكا الحرارية، النمذجة.

Dédicaces

À

Nos parents,

Nos chères sœurs et frères,

Toutes nos familles,

Toutes Nos amies,

Et a tous la promotion d'électrotechnique

On dédie ce modeste travail.

Remerciements

Avant toute chose, on remercie dieu qu'il a donné le tout puissant, la force, la volonté et le courage pour accomplir ce modeste travail.

On voudrait exprimer toute gratitude à mon encadreur de ce mémoire Dr. SAADI Aicha pour, sa patience, son soutien et ses encouragements et aussi ses conseils, les efforts et les aidées qu'elle a donnée pendant tout au long de ce travail.

Toutes nos expressions de gratitude et de reconnaissance vont vers les membres du jury. Nos remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du département électrotechnique pour la formulation qu'ils nous ont donné notre cycle d'étude.

On voudrait remercier vivement Dr. ABDEDDAAIM Sabrina, pour avoir accepté d'en présider et le jury Pr. BOUALAGA Rabhi, pour son évaluation de notre travail de mémoire.

Enfin, On remercie, avec toute la suprême sincérité tous ceux qui ont aidé de près ou de loin pour terminer et réaliser mon projet de fin d'étude.

TABLE DES MATIERES

RESUME:	I
LISTE DE FIGURE :	III
LISTE DE TABLEAU :	IV
INTRODUCTION GENERALE	1-
CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ELECTROLYSEUR	3 -
I.1. Introduction:	3 -
1.2. Historique :	3 -
I.3. PRINCIPE D'ELECTROLYSE DE L'EAU POUR PRODUCTION D'HYDROGENE:	4 -
I.4. LES COMPOSITIONS DES ELECTROLYSEURS :	5 -
I.5. CONCEPTION DES ELECTROLYSEURS:	5 -
I.5.1. Concept unipolaire :	5 -
I.5.2. Concept bipolaire :	5 -
I.6. Type d'electrolyse :	5 -
I.6.1.Electrolyse alcaline :	6 -
I.6.2. Electrolyse à haute température :	6 -
I.6.3. L'électrolyse en milieu acide :	7 -
I.7. ELECTROLYSEUR DE L'EAU A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEM) :	
I.7.1. Description générale :	8 -
I.7.2. L'électrolyte :	9 -
1.7.3. Le catalyseur :	9 -
1.7.4. La membrane :	9 -
1.7.5. Principe de fonctionnement :	10 -
I.7.6. Rôles et propriétés des différents composants d'électrolyseur PEM :	
I.7.6.1. La membrane Nafion (Du Pont de Nemours Co):	
I.7.6.2. Assemblage membrane électrodes (AME):	11 -
I.7.6.3. Les électrodes :	12 -
I.7.7. Avantages de l'électrolyseur PEM :	13 -
I.7.8. Inconvénients de l'électrolyseur PEM :	13 -
I.7.9. Applications de l'électrolyseur PEM :	13 -
I.8. Comparaison de differentes technologies d'electrolyseurs :	13 -
I.9. CONCLUSION:	15 -
CHAPITRE II : LES MODELES UTILISE POUR L'ELECTROLYSEUR PEM	16 -
II.1. Introduction:	16 -
II.2.Les Modeles utilise pour l'electrolyseur PEM :	16 -
II.2.1. Modèle thermique :	16 -
II.2.2. Modèle électrochimique :	17 -
II.2.3. Modèle thermodynamique :	18 -
II.2.3.1. Modèle d'anode :	
II.2.3.2. Modèle de cathode :	20 -
II.2.3.3. Modèle de membrane :	21 -
II.2.3.4. Modèle de Tension :	
II.2.3.5. Modèle de stockage :	
II.2.4. Modèle électrique d'Électrolyseur :	
II.3. CONCLUSION:	25 -
CHAPITRE III: SIMULATION ET RESULTATS DES MODELES THERMODYNAMIQUE ET ELECTRIQUE	26 -

III.1. Introduction:	26 -
III.2. SIMULATION DU SYSTEME (ELECTROLYSEUR PEM):	26 -
III.3. SIMULATION LE MODELE THERMODYNAMIQUE :	26 -
III.3.1. Modèle d'anode :	27 -
III.3.2. Modèle de cathode :	28 -
III.3.3. Modèle de membrane :	28 -
III.3.4. Modèle de Tension :	31 -
III.3.5. Modelé de stockage :	31 -
III.3.6. Les caractéristiques d'électrolyseur PEM:	32 -
III.3.7. Les caractéristiques d'électrolyseur PEM en fonction de la température :	35 -
III.3.8. Les caractéristiques d'électrolyseur PEM en fonction de la surface variable :	38 -
III.3.9. La fonction dynamique d'électrolyseur PEM :	42 -
III.4. MODELE ELECTRIQUE :	43 -
III.4.1. Variation de température pour un modèle électrique :	44 -
III.4.2. Variation de la pression entre anode et cathode :	44 -
III.5. Conclusion:	46 -
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES:	47 -
REFERENCE :	54 -

Liste de figure :

Elmon I. 1.C. L. C	•
Figure I - 1:Schéma de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse PEM.	
Figure I - 2:Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau de type PEM	
Figure I - 3:Formule chimique du Nafion.	
Figure I - 4: Rendements des différentes technologies d'électrolyseurs	14 -
Figure II - 1: Schéma électrique équivalent de l'électrolyseur le modèle électrochimique.	- 17 -
Figure III - 1: Groupe des Modèles d'électrolyseur PEM	26 -
Figure III - 2: Modèle de L'anode.	27 -
Figure III - 3: Pression de saturation en fonction température d'anode	27 -
Figure III - 4: Modèle de cathode	28 -
Figure III - 5: Modèle de la membrane.	28 -
Figure III - 6: La relation de <i>nd</i> en fonction de température	29 -
Figure III - 7: L'absorption d'eau (y) en fonction de a < 1	29 -
Figure III - 8: L'absorption d'eau (y) en fonction de a ≥1	30 -
Figure III - 9: La densité de l'eau en fonction température	
Figure III - 10: Modèle Simulink pour le modèle tension.	
Figure III - 11: Modèle de stockage	
Figure III - 12: Caractéristique de tension en fonction de la densité de courant de cellule électr	
PEM	•
Figure III - 13: Caractéristique de puissance en fonction de la densité de courant de cellule	
électrolyseur PEM.	32 -
Figure III - 14: Caractéristique de pression d'hydrogène en fonction la densité de courant de ce	
électrolyseur PEM.	
Figure III - 15: Caractéristique de pression d'Oxygène en fonction de la densité de courant de c	
électrolyseur PEM.	
Figure III - 16: Caractéristique de Résistance ohmique en fonction la densité de courant de cel	lule
électrolyseur PEM	34 -
Figure III - 17: Caractéristique Tension d'activation en fonction la densité de courant de cellul	le
électrolyseur PEM	34 -
Figure III - 18: L'effet de la température sur la tension de cellule électrolyseur PEM	35 -
Figure III - 19: L'effet de la température sur la puissance de cellule électrolyseur PEM	
Figure III - 20: L'effet de la température sur la résistance de cellule électrolyseur PEM	
Figure III - 21:L'effet de la température sur la tension d'activation de cellule électrolyseur PE	
Figure III - 22: L'effet de la température sur la tension ohmique de cellule électrolyseur PEM.	
Figure III - 23: L'effet de la température sur la Pression d'hydrogène de cellule électrolyseu	r PEM.
Eigene III. 24. L'effet de la confece con le tencien de cellule électrolyseur DEM	
Figure III - 24: L'effet de la surface sur la tension de cellule électrolyseur PEM.	
Figure III - 25: L'effet de la surface sur la puissance de cellule électrolyseur PEM.	
Figure III - 26: L'effet de la surface sur la résistance de cellule électrolyseur PEM.	
Figure III - 27: L'effet de la surface sur la pression d'hydrogène de cellule électrolyseur PEM.	
Figure III - 28: L'effet de la surface sur la tension d'activation de cellule électrolyseur PEM	
Figure III - 29: L' effet de la surface sur la tension ohmique de cellule électrolyseur PEM	
Figure III - 30: L'effet de la variation de nombre des cellules sur la tension de électrolyseur PE	
Figure III - 31: L'effet de la variation de nombre des cellules sur la puissance d'électrolyseu	
	41 -

Figure III - 32: L'effet de la variation de nombre des cellules sur la pression d'hydrogène	
d'électrolyseur PEM 42	2 -
Figure III - 33: Les caractéristiques densités courant et tension en fonction de temps 42	2 -
Figure III - 34: Caractéristiques de stockage d'hydrogène en fonction de temps 43	3 -
Figure III - 35: Modèle électrique d'électrolyseur PEM 43	3 -
Figure III - 36: Caractéristiques de tension en fonction de temps 43	3 -
Figure III - 37: L'effet de variation de température de cellule sur la tension en fonction de temps 44	4 -
Figure III - 38: L'effet de variation de pression de cellule sur la tension en fonction de temps 44	4 -
Figure III - 39: Simulink d'électrolyseur PEM.	5 -
Figure III - 40: Simulink de réservoir hydrogène 45	5 -
Liste de tableau :	
Tableau I - 1:Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de	e
l'eau	8 -

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle les besoin énergétiques humains n'ont cessé de croitre, ils ont été satisfaits par l'exploitation des énergies naturelles mais avec l'évolution technique et l'augmentation du population mondiale le besoin énergétique a augmenté d'une façon infreinable qui a inciser l'obligation de trouver d'autre source ou manière de production d'énergie et l'un de ces nouvelles source et avec l'exploitation d'hydrogène.

L'hydrogène possède beaucoup de caractéristiques avantageuses comparé à d'autres éléments. C'est l'élément le plus léger et le plus abondant dans l'univers, et il peut brûler mélangé à l'oxygène tout en libérant une très grande quantité d'énergie.

L'hydrogène peut fournir de l'énergie pour tous les secteurs de l'économie : l'industrie, les habitations, les transports, les appareils portables. Il peut remplacer les carburants à base de pétrole pour les véhicules et représente une source d'électricité intéressante pour les communautés. L'un des principaux avantages de l'hydrogène comparé aux combustibles fossiles est son avantage par rapport à l'environnement. Sa consommation ne produit aucun polluant, aucune émission de carbone. Il peut également être produit sans générer de pollution selon l'une des méthodes suivantes :

- •Par électrolyse, en utilisant de l'électricité provenant de centrales nucléaires ou d'électricité d'origine renouvelable.
- •Par reformage de vapeurs de combustibles fossiles o de gaz naturel si le processus est combiné avec un procédé de capture et de stockage du carbone.
- •Par des techniques thermochimiques ou biologiques en utilisant de la biomasse renouvelable.

Et donc pour produire plus de ce gaz des plusieurs techniques en été mise en place l'un de ces technologies est l'électrolyse de l'eau en utilisant un dispositif appelé électrolyseur.

Les électrolyseurs sont des dispositifs électrochimiques qui permet de transformer directement l'énergie électrique en énergie chimique hydrogène et oxygène. Ils utilisent l'électricité pour décomposer l'eau (H_2O) en hydrogène (H_2) et oxygène (O_2) .

L'électrolyse de l'eau est une réaction « d'oxydo-réduction », il s'agit d'un processus simple qui ne requiert aucune pièce en mouvement. Il est très fiable et peut produire de l'hydrogène pur à plus de 99,999%, d'une manière non polluante lorsque l'électricité utilisée provient de source renouvelable (solaire photovoltaïque ou éolienne).

L'hydrogène produit par un électrolyseur est idéal pour la consommation par une pile à combustible. Les réactions qui ont lieu dans un électrolyseur sont très similaires à celles qui prennent place dans une pile à combustible, sauf que celles-ci sont inversées, de même que l'anode et la cathode. Dans une pile à combustible l'hydrogène est l'endroit de l'anode et dans un électrolyseur, l'hydrogène est l'endroit de la cathode et produit à côté de l'anode, donc la réaction électrochimique est inverse de la pile à combustible.

Les électrolyseurs sont très utiles lorsqu'ils sont intégrés dans des installations stationnaires, portables ou pour produire l'hydrogène servant à alimenter les moyens de transport et sous - marins a été le premier à utiliser.

En général, les problématiques reliées à l'utilisation des électrolyseurs PEM peuvent être associées à :

Trouver la meilleure méthode de modélisations de l'électrolyseur PEM pour profiter de ces meilleures performances et réduisent le maximum possible les couts d'investissement et d'exploitation de cette technique par réduisent les pertes techniques et tous les pertes du aux performances car malgré cette techniques est prometteuse en terme de performances et de potentiel d'amélioration mais les problèmes de couts restent toujours grande et importantes.

L'objectif principal de ce travail de recherche est de proposer un outil de simulation, modélisation et Compréhension des électrolyseurs PEM, aussi comme objectifs spécifiques du travail on a :

Chapitre I : Étudier en profondeur l'électrolyseur PEM afin de connaître les phénomènes internes qui ont lieu lors de la réaction qui produit l'hydrogène.

Chapitre II : Réaliser, programmer et valider un modèle théorique d'un électrolyseur PEM, dans le but de le caractériser en fonction de la température, de la pression, de la concentration de l'électrolyte, du courant électrique fourni et des paramètres de fabrication comme variables d'entrée.

Chapitre III : Proposer un outil de simulation des électrolyseurs PEM orienté vers le contrôle et la gestion optimale de production d'hydrogène. Cet outil comprendra beaucoup de modèle et de systèmes de modélisations et c'est à nous de comparer entre eux et choisit le meilleur qui répond à nos besoins et à notre spécification.

CHAPITRE I:

GENERALITES SUR L'ELECTROLYSEUR

Chapitre I : Généralités sur l'électrolyseur.

I.1. Introduction:

Dans ce premier chapitre en va présenter d'une manière introductive un outil de production d'hydrogène avec de l'énergie électrique un outil très importants qui se dit l'électrolyseur, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est utilisée lorsque l'on désire obtenir de l'hydrogène extrêmement pur.

L'intérêt de la production d'hydrogène par électrolyse réside dans les grands avantages qu'elle représente pour l'environnement à condition que l'on utilise de l'électricité d'origine renouvelable pour alimenter l'électrolyseur. Si l'on utilise de l'électricité d'origine photovoltaïque, d'origine éolienne, de la biomasse, ou de l'électricité provenant d'une centrale hydraulique nous obtiendrons de l'hydrogène à émission zéro, une énergie totalement propre, zéro émission. Les électrolyseurs sont de plusieurs type mais on va se concentre sur l'un qui se dit : l'électrolyseur PEM (protons exchange membrane) et qui a une composition intéressante et spécial aussi avec un fonctionnement conduit par un principe très précis.

I.2. Historique:

L'histoire des électrolyseurs a commencé dans les années 1800 et continua son développement dans les années 1900 et dans le XXIème siècle. En 1800, William Nicholson et Anthony Carlisle sont les premiers à découvert la produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau. Ils décrire le procédé permettant de décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène à l'aide d'électricité. Ils utilisèrent des électrodes de platine et des tubes de verre pour collecter le gaz sur chaque électrode. L'hydrogène se formait par bulles sur une électrode et l'oxygène sur l'autre électrode dans une proportion de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène [1].

En 1820, Faraday énoncera le principe de l'électrolyse clarifié. En 1832, il établit les lois quantitatives de l'électrolyse. En 1834, il utilise le mot électrolyse pour la première fois. En 1900, fabrications de premier électrolyseur industriel bipolaire. En 1939, le premier électrolyseur dédié à la production d'oxygène à grande échelle (Productions des gaz > 104m3/h) est installé au Canada. Il est de technologie alcaline à plaques mono polaires. Il sera ensuite reconverti pour produire de l'hydrogène pour la fabrication d'engrais.

En 1948, le fabricant Lurgi apporte une innovation majeure en développant le procédé d'électrolyse sous pression, ce qui permettait de s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température.

En 1951, Lurgi présente le premier électrolyseur haute pression 30[bar].

En 1958, la première installation de ce type est mise en place au Pérou à Cuzco. Depuis les années 60, le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche à développer des technologies innovantes.

En 1962 - 1966, Programme Gemini-Apollo et première cellule polymère.

En 1966, Premier électrolyseur SPE (Solid Polymère Electrolyte).

En 1980, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes de types Nafion, la société Dupont de Nemours utilisera la membrane conductrices de protons Nafion comme électrolyte.

En1987, première électrolyseur PEM (Polymère Electrolyte Membrane) de 100kW [2].

I.3. Principe d'électrolyse de l'eau pour production d'hydrogène :

S'effectue dans un système électrochimique appelé cellule d'électrolyse. L'électrolyse met en jeu le passage d'un courant électrique à travers un milieu ionique, ce qui provoque une réaction chimique sur les électrodes. Des électrodes métalliques sont normalement utilisées dans les électrolyseurs car elles sont conductrices de courant électrique. Il existe des composants ioniques liquides ou solides, dans les deux cas les ions libres peuvent constituer un flux ou courant. La cellule est constituée de deux électrodes, une anode et une cathode, placées de part et d'autre d'un conducteur ionique qui est l'électrolyte. Les deux électrodes sont connectées à un générateur de courant, qui à terme devrait être une source d'énergies renouvelables ou non renouvelables.

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est utilisée lorsque l'on désire obtenir de l'hydrogène extrêmement pur. L'intérêt de la production d'hydrogène par électrolyse réside dans les grands avantages qu'elle représente pour l'environnement à condition que l'on utilise de l'électricité d'origine renouvelable pour alimenter l'électrolyseur. Si l'on utilise de l'électricité d'origine photovoltaïque, d'origine éolienne, de la biomasse, ou de l'électricité provenant d'une centrale hydraulique nous obtiendrons de l'hydrogène à émission zéro, une énergie totalement propre, zéro émission.

Le principe de la réaction de l'électrolyse de l'eau est simple : les atomes composants les molécules d'eau sont dissociés pour former deux corps simples gazeux qui sont l'hydrogène (H_2) et l'oxygène (O_2) .

I.4. Les compositions des électrolyseurs :

Les électrolyseurs comportent plusieurs cellules ; de telles cellules peuvent être placées de différentes manières (en série ou en parallèle) du moment que la configuration interne (composants) ne varie pas d'une cellule à l'autre. Les principales composantes sont :

- Les électrodes : est composée généralement de l'anode et de La cathode est sont généralement composées a base du composants électrochimiques.
- L'électrolyte : une solution électrochimique ou bien un solide utilise normalement pour être un passage des différentes opérations de décompositions de l'eau.
 - La membrane : des plusieurs matières sont généralement utilisés comme membrane.

Les premiers électrolyseurs ce diffère a ceux d'aujourd'hui dans la construction de la membrane ou bien dans les types des matières utiliser [3].

I.5. Conception des électrolyseurs :

Les électrolyseurs peuvent être classés en deux principaux concepts : les unipolaires et les bipolaires. Les unipolaires utilisent typiquement des électrolytes liquides alors que les bipolaires utilisent un polymère solide comme électrolyte [4].

I.5.1. Concept unipolaire:

Le premier électrolyseur utilisait un concept unipolaire. Les électrodes, anode et cathode sont suspendus dans un réservoir contenant une solution à 20 - 30 % d'électrolyte.

Chaque élément est connecté en parallèle et soumis à une tension de 1.9 à 2.5 Volts. Le concept est facile à réaliser et à réparer, mais il n'est pas aussi efficace qu'un électrolyseur moderne [4].

I.5.2. Concept bipolaire:

L'électrolyseur bipolaire est constitué de plusieurs couches pressées ensemble, Les éléments (ou cellules) sont connectés en série ce qui résulte en des tensions de piles plus élevées. Ces piles peuvent être petites car chaque couche est très mince. Les avantages des électrolyseurs bipolaires sont qu'ils permettent des densités de courant bien plus importantes et une pression de gaz hydrogène plus élevée. Originalement, une couche d'amiante était utilisée pour séparer les éléments mais aujourd'hui, des matériaux polymères tels que le Rhyton TM l'ont remplacée [4].

I.6. Type d'électrolyse :

L'électrolyse de l'eau est un processus qui peut être classé dans 8 sous-groupes :

- 1. L'électrolyse alcaline.
- 2. L'électrolyse à haute température.
- 3. L'électrolyse acide.
- 4. L'électrolyse thermochimique.

- 5. L'électrolyse photochimique.
- 6. L'électrolyse photo-électrochimique.
- 7. L'électrolyse biochimique.
- 8. L'électrolyse d'un sel avec l'hydrogène comme sous-produit [3].

I.6.1.Electrolyse alcaline:

Depuis sa découverte en 1789, l'électrolyse alcaline est devenue un procédé mature employé massivement par l'industrie. Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25 % en masse à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C), les deux électrodes sont séparées par un diaphragme qui a pour fonction de séparer les gaz produits [5].

Ce diaphragme n'étant pas complétement imperméable aux gaz, le mélange gazeux peut conduire à des conditions potentiellement dangereuses d'inflammabilité ou d'explosivité. Du fait de la chute ohmique à travers le diaphragme et l'électrolyte liquide, les densités courant applicables sont limitées. De plus, à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide, cette technique peut difficilement être couplée à une source d'énergie intermittente L'électrolyte liquide limite aussi les pressions d'opération applicables

L'électrolyse alcaline est principalement développée au Canada et en Norvège par Hydrogénais et NEL Hydrogène en couplage avec l'énergie électrique d'origine nucléaire, récupérée pendant les heures creuses, pour la production d'ammoniaque [6].

I.6.2. Electrolyse à haute température :

L'électrolyse à haute température a pour technologie d'Electrolyse une technologie de Vapeur d'Eau à Haute Température (EVHT) basée sur l'apport d'une partie de l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule d'eau sous forme thermique, la chaleur étant a minima trois fois moins chère que l'électricité surtout lorsqu'elle provient des réacteur nucléaires. Au-delà de 600°C, il existe des céramiques conductrices anioniques qui permettent de transporter les charges O²- de la cathode vers l'anode; contrairement aux autres techniques d'électrolyse, ce sont les ions O²- qui traversent l'électrolyte pour se recombiner sous forme d'oxygène à l'anode. A la cathode, le gaz s'enrichit progressivement d'hydrogène pour délivrer un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène. Il est alors nécessaire de séparer l'hydrogène et l'eau par condensation et faire recercler l'eau liquide qui doit de nouveau être vaporisée. L'assemblage des cellules d'électrolyse est assez complexe dans le cas de la haute température du fait de l'utilisation de fragiles céramiques, d'inter-connecteurs rigides et de joints en verre ou en vitrocéramique

(permettant d'éviter la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène produit). La limitation intrinsèque à cette technologie provient alors du fonctionnement à ces niveaux de température, les principaux enjeux identifiés sont la tenue des matériaux à ces températures (fragilisation des céramiques, endommagement lié aux contraintes lors de la dilatation des matériaux), la durabilité pendant les cycles (cycles redox en cas d'arrêts et le coût [7].

I.6.3. L'électrolyse en milieu acide :

L'électrolyse en milieu acide diffère des deux précédents systèmes. Ainsi la réaction de dissociation de l'eau s'opère à température ambiante, et l'électrolyte est solide : c'est une membrane conductrice de protons. La cellule est composée de deux électrodes constituées de matériaux catalytiques déposés directement de part et d'autre de la membrane. Avec ce système, l'eau est injectée dans le compartiment anodique afin d'être oxydée et ainsi produire l'oxygène et des protons H⁺. Ces protons transiteront à travers la membrane conductrice de Protons jusqu'à la cathode afin d'être réduits et ainsi produire le dihydrogène. L'électrolyse en milieu acide est considérée comme une technologie d'avenir. Les risques d'inflammation due à la présence d'hydrogène dans l'oxygène sont donc faibles dans des conditions opératoires non extrêmes. Les matériaux d'électrodes utilisés sont constitués d'électro catalyseurs spécifiques aux réactions ayant lieu à leurs interfaces. Ainsi, des métaux nobles tels que le platine ou le palladium sont utilisés à la cathode, et le plus souvent le ruthénium ou l'iridium à l'anode. Cette technologie est déjà utilisée pour des applications très spécifiques telles que des utilisations sous-marines et spatiales, pour lesquelles elle constitue le moyen de génération d'oxygène dans les compartiments de vie. Ces trois technologies d'électrolyse de l'eau ont chacune ses avantages et ses inconvénients. En résume dans Tableau I-1 [6].

	Electrolyse en milieu alcalin	Electrolyse haute température	Electrolyse en milieu acide
Avantages	Catalyseur non noble Technologie Opérationnelle	Cout électrique minimisé Fonctionnement à haut pression Catalyseur non noble Compacité du système	Grande densités de courant Système compact Haute pureté des gaz produits Fonctionnement à haute pression
Inconvénients	Faibles densités de courant Utilisation d'un diaphragme Utilisation d'un électrolyte liquide Régime stationnaire	Fragilité matériaux Durabilité Source de chaleur	Cout catalyseurs Nobles Cout de l'électrolyte solide

Tableau I - 1: Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau [6].

I.7. Electrolyseur de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEM) :

I.7.1. Description générale :

Est le plus populaire et la plupart des électrolyseurs modernes sont construits selon ce concept. L'électrolyseur PEM est un dispositif électrochimique qui permet de transformer directement l'énergie électrique en énergie chimique hydrogène et oxygène en partant d'un passage électrochimique comme tous les autres électrolyseurs avec des différences dans le concept la composition et le principe de fonctionnement.

Leur électrolyte est une membrane solide permettant la conduction des ions. Donc ces électrolyseurs utilisent le concept bipolaire. Le platine est le catalyseur le plus utilisé pour ces électrolyseurs. Un catalyseur est appliqué de chaque côté de la membrane. Il est nécessaire pour décomposer l'eau en oxygène et hydrogène (faciliter la dissociation des molécules d'eau en hydrogène et oxygène), et convertir l'énergie électrique en énergie chimique.

L'électrolyse de l'eau en milieu acide a lieu au sein d'un système électrochimique : la cellule électrochimique. Les différents éléments constituant cette cellule sont présentés sur le Figure (I-1).

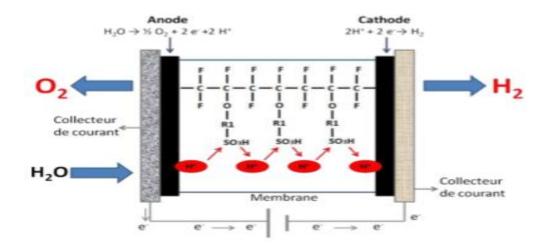


Figure I - 1: Schéma de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse PEM.

Cette cellule est plus communément appelé cellule d'électrolyse PEM (Proton Exchange Membrane) mais peut aussi être désignée par le terme de cellule SPE (Solid Polymère Electrolyte).

La cellule est composée de deux électrodes (l'anode et la cathode), d'une membrane et de deux collecteurs de courant. Les différents éléments composant la cellule vont être détaillés après [6].

I.7.2. L'électrolyte:

Dans l'électrolyseur de type PEM la membrane polymère permet aux ions H⁺de passer du côté anode de la membrane au côté cathode ; elle sépare également les gaz hydrogène et oxygène. L'hydrogène est produit à l'anode et l'oxygène est produit à la cathode. Le polymère le plus souvent utilisé comme matériau constitutif de la membrane est le Nafion TM de Du Pont. Un catalyseur de platine est appliqué de chaque côté de la membrane afin de faciliter la dissociation des molécules d'eau en hydrogène et oxygène.

I.7.3. Le catalyseur :

Afin de convertir l'énergie électrique en énergie chimique, un catalyseur est nécessaire pour décomposer l'eau en oxygène et hydrogène. Le platine (Pt) est le catalyseur le plus commun pour cette réaction. Un catalyseur meilleur marché qui fonctionnerait aussi bien que le platine serait le bienvenu, cependant celui-ci reste à inventer. Si des catalyseurs moins efficaces sont utilisés sur la cathode, il se produira une plus grande perte de tension. L'efficacité énergétique de l'électrolyse de l'eau se situe entre 50 et 80 %, mais ces valeurs ne prennent en compte que le rendement lors de la conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

I.7.4. La membrane :

Est l'élément le plus nécessaire à toute l'opération d'électrolyse PEM car il est le moyen de la conduction protonique et des opérations électrochimique de l'électrolyseur. Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite Nafion commercialisée et Fabriquée par Du Pont de Nemours [8].

I.7.5. Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM consiste à séparer l'hydrogène et l'oxygène de l'eau par apport d'énergie électrique, à des températures relativement basses, typiquement inférieure à 100°C.

Dans une cellule d'électrolyse de l'eau, le courant électrique est utilisé pour effectuer la dissociation de l'eau en ses constituants élémentaires que sont l'hydrogène (H_2) et l'oxygène (O_2) moléculaires. En milieu acide, cette réaction se décompose en deux demiréactions :

Anode:

$$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e$$
 eq (I.1)

Cathode:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$
 eq (I.2)

La demi-réaction (I.1) se produit à l'anode et la demi-réaction (I.2) se produit à la cathode. En milieu acide, les protons solvates sont transférés de l'anode à la cathode par migration à travers l'électrolyte (membrane polymère) sous l'effet du champ électrique.

De manière générale, l'électrolyse de l'eau permet la production de gaz d'une grande pureté, en comparaison avec d'autres procédés tels que le reformage d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène, bien que l'électrolyse soit actuellement plus coûteuse. Elle est représentée dans la Figure I.2 [2].

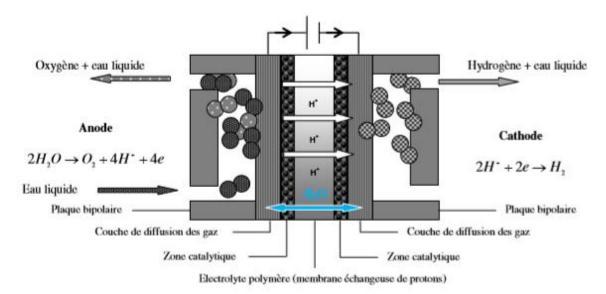


Figure I - 2: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur d'eau de type PEM [2].

I.7.6. Rôles et propriétés des différents composants d'électrolyseur PEM :

I.7.6.1. La membrane Nafion (Du Pont de Nemours Co):

Est actuellement le matériau polymère commercial possédant ces caractéristiques, ce qui fait de lui le matériau le plus utilisé dans les cellules d'électrolyse PEM. La formule chimique du monomère est détaillée Figure I.3, sa température de transition vitreuse est de 117 °C, ce qui s'avère être une limitation pour l'utilisation de ce matériau à haute température. La conduction protonique de ce matériau provient de la présence des groupements sulfonés SO3H lorsqu'il est hydraté. Ce type de matériau membranaire est très coûteux : c'est pourquoi de nombreuses recherches sont réalisées afin de créer de nouveaux matériaux polymères moins onéreux ayant des températures d'utilisation plus élevées pour remplacer le Nafion [6].

La membrane joue le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H⁺ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO3-. Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer [8].

Figure I - 3:Formule chimique du Nafion.

I.7.6.2. Assemblage membrane électrodes (AME) :

L'assemblage membrane électrodes (AME) est le cœur de la cellule d'électrolyse de l'eau. En son centre est située la membrane qui sert d'électrolyte conducteur de protons mais aussi de séparateur physique entre l'anode et la cathode. Pour la confection d'un AME, les matériaux d'électrodes préalablement choisis sont déposés sur la membrane. De nombreuses contraintes doivent être prises en compte lors de cette confection. Les matériaux catalytiques doivent permettre l'évacuation des gaz formés. Les électrodes doivent donc être poreuses tout en gardant une conductivité électronique suffisante afin de permettre les transferts électroniques. Chaque électrode est directement connectée à un collecteur de courant. Ils permettent le transport électronique entre les matériaux composant l'électrode et l'extérieur de la cellule PEM. En générale, des supports en titane poreux (T_iO_2) sont utilisés à l'anode alors que des couches de carbone (gaz diffusion layer

(GDL)) servent à la cathode. Lors du fonctionnement de la cellule, trois réactions de transport/transfert ont lieu simultanément :

- ✓ le transfert électronique.
- ✓ le transport du réactif (H₂0) jusqu'aux sites catalytiques.
- ✓ le transport des gaz formés.

Pour optimiser ces différents phénomènes de transport/transfert électronique et fluidique, la structuration géométrique de l'AME (chemins de percolation, et porosité) et la connexion physique des électrodes aux collecteurs de courants doivent être optimales. Des monomères de Nafion sont souvent ajoutés dans la composition des matériaux d'électrodes pour favoriser les chemins de percolation et conférer une meilleure tenue mécanique aux interfaces électrodes/membrane et électrodes/collecteurs de courant [6].

I.7.6.3. Les électrodes :

Les électrodes sont chacune le siège d'une réaction électrochimique. A l'anode a lieu l'oxydation de l'eau, et à la cathode la réduction de l'eau. Du fait que les réactions qui ont lieu ne soient pas les mêmes, les matériaux composant les électrodes seront différents. Toutefois, les deux électrodes seront composées d'un matériau électro catalytique. Le choix des électro catalyseurs dépend de nombreux paramètres tels que :

- ✓ Leurs activités électro catalytiques vis-à-vis des réactions concernées.
- ✓ La sélectivité pour une réaction donnée.
- ✓ La stabilité chimique vis-à-vis du milieu électrolytique.
- ✓ La stabilité électrochimique vis-à-vis du potentiel de fonctionnement de la cellule.
- ✓ Le coût d'élaboration et de mise en forme dans la cellule.
- ✓ La conductivité électronique.
- ✓ La stabilité mécanique.
- ✓ La morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux...) [6].

De nombreuses études ont été réalisées afin de corréler les propriétés physiques et chimiques des électro catalyseurs avec leurs propriétés catalytiques. Les études portant sur les matériaux anodiques seront plus amplement détaillés par la suite puisque ceux-ci constituent le cœur du travail présenté dans ce manuscrit [6].

I.7.7. Avantages de l'électrolyseur PEM :

L'électrolyseur PEM a plusieurs d'avantages comme [9] :

✓ Ils sont plus propres pour l'environnement notamment pour ce qui est de l'électrolyte pour les électrolyseurs alcalins.

En effet, ces derniers utilisent l'hydroxyde de potassium comme électrolyte qui est corrosif, irritant et sa préparation dégage des vapeurs toxiques de chlore et d'hydrogène.

- ✓ Les densités de courant sont plus élevées, leur permettant d'avoir des masses et volumes inférieurs à production de gaz équivalente
 - ✓ Excellents rendements.

I.7.8. Inconvénients de l'électrolyseur PEM:

L'électrolyseur possède des inconvénients comme [10]:

- ✓ Le coût élevé des membranes polymères.
- ✓ Des catalyseurs en métal noble.
- ✓ Processus de fabrication compliqués et coûteux.
- ✓ Le coût élevé des catalyseurs.
- ✓ Stock inférieur au MW.

I.7.9. Applications de l'électrolyseur PEM:

Les applications des électrolyseurs PEM sont principalement la génération d'hydrogène sur des sites de stockage alimentant des piles à combustible. Ces systèmes peuvent alors servir d'énergie de secours pour des stations de télécommunications, des sites isolés (projet Myrte en Corse, Areva), ou pour des stations-service hydrogène alimentant de petites flottes de véhicules fonctionnant avec une pile à combustible (ISE, Freiburg, Allemagne).

Certains acteurs tels que CETH₂ (Paris, France) sont principalement axés sur la production d'hydrogène ultra pur pour des applications médicales ou de recherche en laboratoire.

I.8. Comparaison de différentes technologies d'électrolyseurs :

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET. Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau. La Figure (I.4) suivante permet ainsi d'esquisser une première comparaison. On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression (dite technologie avancée) possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à 1 A/cm2.

Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM (rendement de 90% pour une densité de courant de 1 A/cm2) seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de température et dépression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs (KOH pour l'électrolyse alcaline) favorisera son utilisation [8].

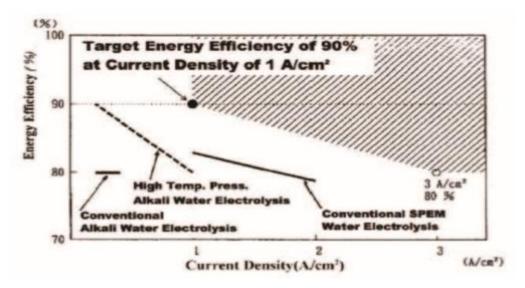


Figure I - 4: Rendements des différentes technologies d'électrolyseurs.

La très bonne fiabilité de la technologie alcaline est vraisemblablement un de ses principaux avantages. On annonce des durées de vie de 10 ans voire 30 ans avec une importante fréquence d'utilisation. La technologie alcaline est donc excellente d'un point de vue économique [8].

I.9. Conclusion:

Dans ce chapitre en a vu d'une manière générale tous qui est en relation avec l'électrolyse de l'eau comme une procédure technologique de production d'hydrogène. ce dernier qui reste un vecteur énergétique très importants et très qualifiants pour la production d'électricité , aussi on précise en détails l'électrolyseur PEM par définition et description et aussi explication pour qu'on connait tous ces généralités avant que nous engagions dans le chapitre qui suit à étudier ces performances et leurs mise en place techniques à partir des techniques avantageux et spéciaux dits les systèmes de modélisations .ces systèmes qu'on va les étudier, modéliser, simuler, comparer entre eux avant de choisit le meilleur d'eux comme moyen de modélisation d'un électrolyseur PEM.

CHAPITRE II: LES MODELES UTILISES POUR L'ELECTROLYSEUR PEM

Chapitre II: Les Modèles utilisé pour l'électrolyseur PEM.

II.1. Introduction:

Parmi les objectifs de notre travail est de créer un modèle représentatif du fonctionnement d'une cellule d'électrolyse à membrane polymère PEM donc dans ce chapitre II en va présenter la modélisation en manière générale et aussi en va définir notre modèles qui sera mis en place avec ces principes et ces détails de fonctionnements.

Le modèle sera créé dans le logiciel Matlab (Simulink). Ce dernier est un outil qui utilise plus d'une centaine des composants regroupés dans une bibliothèque et modélisés en termes électriques et thermiques. Chacun de ces composants possède des variables d'entrées modifiables. Dans la bibliothèque des composants.

II.2.Les Modèles utilisé pour l'électrolyseur PEM :

Un électrolyseur est défini comme un appareil qui sépare l'eau (2H₂O) en hydrogène (2H₂) et oxygène (O₂). L'électrolyse de l'eau peut être classée processus inverse de l'hydrogène qui est introduit dans une pile à combustible.

En termes de réaction électrochimique se produisant dans la pile à combustible pour générer de l'électricité DC, elle convertit DC énergie électrique en énergie chimique stockée dans hydrogène.

Il y a plusieurs modèles pour mettre en fonctionnements l'électrolyse de l'eau :

II.2.1. Modèle thermique:

La plupart des modèles proposés sont adaptés pour l'électrolyse PEM. Nous avons utilisé un modèle qui se base sur le bilan énergétique total d'un électrolyseur et qui s'exprime par l'équation :

$$C_{t} * \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{th} - \dot{Q}_{l oss} - \dot{Q}_{eau}$$
 eq (II-1)

Avec Qth : Puissance thermique dégagée par la réaction, (W)

$$\dot{\mathbf{Q}}_{th} = \mathbf{N}_{s} * (\mathbf{U}_{cel \, I} - \mathbf{U}_{th}) * \mathbf{I}$$
 eq (II-2)

Q_{loss}: Flux échangé avec l'extérieur, (W)

$$\dot{\mathbf{Q}}_{l \text{ oss}} = \frac{1}{\mathbf{R}_{t}} * (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{a})$$
 eq (II-3)

Qeau: Flux échangé avec l'eau d'alimentation, (W)

$$\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{eau}} = \mathbf{h}_{\mathbf{e}} * (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\mathbf{eau}})$$
 eq (II-4)

Où T (J.K-1) : Température de l'électrolyse, T_a (°C) : Température ambiante,

 T_{eau} (°C) : Température de l'eau, N_s (°C) : Nombre des cellules, U_{cell} (V): Tension d'une cellule, U_{th} (V): Tension thermo-neuter d'une cellule, I: Intensité (A), R_t : Résistance thermique, h_e : Coefficient d'échange .

Calcul de la température avec le modèle thermique statique :

$$T = T_{ini} + \frac{\Delta t}{C_t} * (\dot{Q}_{th} - \dot{Q}_{l \ oss} - \dot{Q}_{eau})$$
 eq (II-5)

 T_{ini} : Température initiale (K), C_t : Capacité thermique de l'appareil, Δt : Intervalle de temps (s).

Les trois paramètres mentionnés ci-après doivent être déterminé expérimentalement. Il s'agit de la capacité thermique de l'appareil, de la résistance thermique et du coefficient d'échange [11].

II.2.2. Modèle électrochimique:

La tension de cellule d'un électrolyseur s'exprime en fonction de quatre termes :

$$U_{c} = U_{rev} + \eta - \eta_{c} + R_{SPE}$$
 eq (II-6)

Où:

 η_a : Surtension anodique (V), n_c :Surtension cathodique (V).

 R_{SPE} : Résistance globale ($c m^2 \Omega$).

Le schéma électrique équivalent de l'électrolyseur utilisé pour le modèle électrochimique se représente sous la forme suivante Figure (II.1):

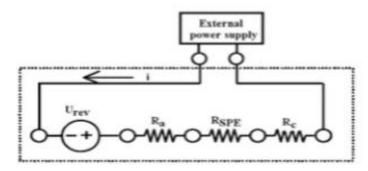


Figure II - 1: Schéma électrique équivalent de l'électrolyseur le modèle électrochimique.

La densité de courant traversant une électrode se superpose au courant dû à la réaction :

$$\mathbf{O_x} + \mathbf{n_e} \mathbf{e^-} \leftrightarrow \mathbf{r} \mathbf{ed}$$
 eq (II-7)

Que l'on peut calculer par la relation de relation de Butler-Vollmer. Alors, on aura l'intensité en fonction de la surtension et l'intensité à l'anode:

$$I = I_0 * \left[exp\left(\frac{av_eF\eta}{RT}\right) - exp\left(-\frac{(1-a_a)v_eF\eta}{RT}\right) \right]$$
 eq (II-8)

Où:

I₀: Intensité aux électrodes (A), I: Intensité (A).

 α : Coefficient de transfert de charge 0,5 [12].

 v_e : Coefficient steechiométrique à l'anode e v = 2 et à la cathode e v = -2 [12].

η: Surtension (V).

Alors les surtensions à l'anode et à la cathode s'expriment :

Anode:

$$\eta_{a} = \frac{RT}{F} sinh^{-1} \left(\frac{I}{2I_{0a}} \right)$$
 eq (II-9)

Cathode:

$$\eta_{c} = \frac{RT}{F} sinh^{-1} \left(\frac{I}{2I_{0c}} \right)$$
 eq (II-10)

Suivant la loi de Tafel, la tension de cellule s'exprime en fonction de la densité de courant par:

$$\mathbf{E} = \mathbf{a} + \mathbf{b} * \mathbf{l} \ \mathbf{og}(\mathbf{I}) + \mathbf{c} * \mathbf{I}$$
eq (II-11)

Trois (3) paramètres sont à déterminer On peut déterminer les paramètres a, b et c pour une cellule d'électrolyseur définie (géométrie, membrane, écoulement, matériaux, température, pression) par une régression linéaire portant sur la variable I.

Les 3 paramètres a, b et c sont déterminés à partir de résultats expérimentaux et un sous-programme que nous avons développé. Ces paramètres dépendent de la température T et de la pression partielle en oxygène P_{02} . Dans notre cas, le prototype fonctionne à pression atmosphérique que l'on ne peut pas faire varier. Les paramètres ne sont donc déterminés qu'en fonction de la température [11].

II.2.3. Modèle thermodynamique :

Pour quantifier clairement les interactions dynamiques, l'électrolyseur PEM est considéré comme ayant quatre auxiliaires: anode, cathode, membrane et accessoire de tension.

Chaque auxiliaire la dynamique et l'interaction entre eux sont envisagées. La tension auxiliaire calcule la tension appliquée à l'électrolyseur niveau en utilisant l'équation de Nernst, la polarisation ohmique et polarisation d'activation. Calculs auxiliaires de la membrane teneur en eau, traînée électroosmotique, diffusion d'eau et conductivité de la membrane. L'anode auxiliaire dynamiquement calcule les débits d'oxygène et d'eau et partiels pressions. De même, les pressions partielles d'hydrogène et d'eau et leurs flux sont obtenus dans le sous-système cathodique.

L'accessoire de stockage montre la dynamique de stockage dès l'hydrogène dans une bouteille en tenant compte de l'hydrogène initial niveau et compressibilité de l'hydrogène.

II.2.3.1. Modèle d'anode:

Le craquage à l'eau et la réaction de dégagement d'oxygène ont lieu dans le compartiment anodique. La réaction demi-cellule est donnée comme :

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
 eq (II-12)

L'oxygène évolue sous forme de gaz, les ions hydrogène se déplacent vers la cathode à travers la membrane, tandis que les électrons sont entraînés par l'alimentation électrique du circuit extérieur. Le débit total d'oxygène est égal à l'oxygène généré soustrait du débit d'oxygène de sortie, l'entrée d'oxygène est supposée égale à zéro. De l'eau est fournie en continu au compartiment anodique, tandis qu'une petite quantité d'eau est entraînée vers la cathode par les ions hydrogène (traînée électroosmotique N_ H2Oeod et diffusion N_ H2Odiff). Le mécanisme de transport de l'eau est décrit en détail plus loin dans la section membrane [13].

Le taux de génération d'oxygène et le taux de consommation d'eau peuvent être écrits comme suit :

$$\dot{N}_{-}O_{2} \rightarrow \dot{N}_{-}O_{2ai} - \dot{N}_{-}O_{2ao} + \dot{N}_{-}O_{2g}$$
 eq (II-13)

$$\dot{N_-}H_2O_{an} \rightarrow \dot{N_-}H_2O_{ai} - \dot{N_-}H_2O_{ao} - \dot{N_-}H_2O_{eod} - \dot{N_-}H_2O_{diff}$$
 eq (II-14)

Les vitesses molaires des espèces peuvent être calculées à partir du rapport des pressions partielles à la pression anodique :

$$\mathbf{y_{02}} = \mathbf{Po_2} \div \mathbf{P_{an}}$$
 eq (II-15)

La quantité d'oxygène générée dans l'anode peut être calculée en temps réel à partir de l'équation de Faraday :

$$\dot{N}_{02\sigma} = (n * I) \div (4 * F)$$
 eq (II-16)

$$\dot{N}_{-02a0} = y_{02} * \dot{N}_{-a0}$$
 eq (II-17)

$$\dot{N}_{-}H_{2}O_{ao} = (1 - y_{02}) * \dot{N}_{-ao}$$
 eq (II-18)

$$\dot{N}_{-ao} = \dot{N}_{-02ao} + \dot{N}_{-}H_{2}O_{ao}$$
 eq (II-19)

Où le débit total de sortie de l'anode \dot{N}_{-a0} , est obtenu par :

$$\dot{\mathbf{N}}_{-\mathbf{ao}} = \mathbf{K}_{\mathbf{ao}} * (\mathbf{P}_{\mathbf{an}} - \mathbf{P}_{\mathbf{an} 0}) \qquad \qquad \mathbf{eq} (\text{II-20})$$

La pression totale de l'anode est la somme des pressions partielles de l'oxygène et de l'eau, qui sont dérivées de la loi des gaz parfaits :

$$Po_2 = (No_2 * R_u * T_{el}) \div V_{an}$$
 eq (II-21)

$$PH_2O_{an} = (NH_2O_{an} * R_u * T_{el}) \div V_{an}$$
 eq (II-22)

$$P_{an} = Po_2 + PH_2O_{an} \qquad eq (II-23)$$

La pression de saturation doit être définie pour les calculs d'humidité relative dans le module de membrane. Cependant, cela ne dépend que de la température [14]:

$$P_{sat} = -2846.4 + 411.24 * T - 10.554 * T^2 + 0.16636 * T^3$$
 eq (II-24)

A est l'activité de la vapeur d'eau et est calculée comme suit :

$$\mathbf{a} = \mathbf{P}_{an}/\mathbf{P}$$
 eq (II-25)

II.2.3.2. Modèle de cathode:

La cathode est le compartiment dans lequel le gaz hydrogène évolue. La réaction à lieu dans la cathode est donnée comme [13] :

$$4 * H^+ + 4 * e^- \rightarrow H_2$$
 eq (II-26)

Les ions hydrogène se combinent entre eux et les électrons, qui proviennent de l'alimentation électrique, génèrent de l'hydrogène gazeux. L'hydrogène gazeux produit s'accumule dans la cathode, si la pression de travail est réglée à une valeur supérieure à la pression atmosphérique. L'hydrogène est évacué vers le réservoir de stockage lorsque la pression souhaitée est atteinte. La quantité du débit d'hydrogène est égale à l'hydrogène généré soustrait par la quantité d'hydrogène prélevée à la sortie. L'hydrogène et l'eau dans la cathode peuvent être calculés comme suit:

$$\dot{N}_{-}H_{2} \rightarrow \dot{N}_{-}H_{2ci} - \dot{N}_{-}H_{2co} + \dot{N}_{-}H_{2g}$$
 eq (II-27)

$$\dot{N}_{-}H_{2}O_{an} \rightarrow \dot{N}_{-}H_{2}O_{ai} - \dot{N} H_{2}O_{ao} + \dot{N} H_{2}O_{eod} + \dot{N}_{-}H_{2}O_{diff}$$
 eq (II-28)

Le taux molaire de l'hydrogène peut être calculé comme suit:

$$\mathbf{y}_{H2} = \mathbf{P}_{H2} \div \mathbf{P}_{cat}$$
 eq (II-29)

La quantité d'hydrogène généré par la réaction chimique peut être calculée en temps réel à partir de l'équation de Faraday:

$$P_{H2} = (NH_2 * R_u * T_{el}) \div V_{cat}$$
 eq (II-30)

$$\dot{N}_{-}H_{2co} = y_{H2} * \dot{N}_{-co}$$
 eq (II-31)

$$\dot{N}_{-}H_{2}O_{co} = (1 - y_{H2}) * \dot{N}_{-co}$$
 eq (II-32)

$$\dot{N}_{-co} = \dot{N}_{-0}o_{2co} + \dot{N}_{-H_2}O_{co}$$
 eq (II-33)

Où l'écoulement du sous-système cathodique \dot{N}_{-co} , est :

$$\dot{N}_{-co} = K_{co} * (P_c - P_{co})$$
 eq (II-34)

Les pressions partielles de l'hydrogène et de l'eau peuvent être calculées à partir de la loi des gaz parfaits et la pression cathodique est égale à la somme des pressions partielles de l'hydrogène et de l'eau:

$$PH_2 = (NH_2 * R_u * T_{el}) \div V_{cat}$$
 eq (II-35)

$$PH_2O_{cat} = (NH_2O_{cat} * R_u * T_{el}) \div V_{cat}$$
 eq (II-36)

$$P_{cat} = Po_2 + PH_2O_{cat} \qquad eq (II-37)$$

La pression de saturation doit être définie pour les calculs d'humidité relative dans le module de membrane. Cependant, cela ne dépend que de la température [14]:

$$P_{sat} = -2846.4 + 411.24 * T - 10.554 * T^{2} + 0.16636 * T^{3}$$
 eq (II-38)

A est l'activité de la vapeur d'eau et est calculée comme suit:

$$\mathbf{a} = \mathbf{P}_{\text{cat}}/\mathbf{P}$$
 eq (II-39)

II.2.3.3. Modèle de membrane :

La membrane est considérée là où les ions hydrogène et l'eau peuvent être transportés dans le modèle.

Deux événements essentiels liés à l'eau sont disponibles dans le module membrane. Ce sont la diffusion et la traînée électroosmotique de l'eau. L'acontie et suette ont rapporté que $3.5e^4$ molécules d'eau sont transportées avec chaque proton vers la cathode, tandis que les ions hydrogène traversent la membrane. a proposé un modèle pour le transport de l'eau à travers la membrane [13]:

$$\dot{N}_{-}H_{2}O_{eod} = \frac{n_{d} * i * A * M_{H_{2}O}}{F}$$
 eq (II-40)

$$n_d = 0.016 * T - 2.89556$$
 eq (II-41)

Un autre problème avec la membrane est l'absorption d'eau, qui joue un rôle vital pour la mobilité ionique. L'absorption d'eau de la membrane (y) est définie:

$$y = 0.043 + 17.81 * a - 39.85 * a^2 + 36 * a^3$$
 $0 < a \le 1$ eq (II-42)

$$y = 14 + 1.4 * (a - 1)$$
 $1 < a \le 3$ eq (II-43)

$$y_{m} = \frac{y_{cat} + y_{an}}{2}$$
 eq (II-44)

Un autre mécanisme important dans la membrane est le transport de l'eau par diffusion. $\dot{N}_{-}H_{2}O_{di\,ff}$ est la diffusion de l'eau en moles peut être exprimée comme:

$$\dot{N}_{-}H_{2}O_{diff} = D_{w} * \left(\frac{C_{wc} - C_{wa}}{t_{me}}\right) * A * M_{H_{2}O}$$
 eq (II-45)

Le coefficient de diffusion de l'eau peut être calculé comme suit:

$$D_{w} = D_{y} * exp \left[2416 * \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$
 eq (II-46)

$$D_v = 10^{-10}$$
 $y_m < 2$ eq (II-47)

$$D_y = 10^{-10}[1 + 2*(y_m - 2)] \qquad \qquad 2 \le y_m \le 3 \qquad \qquad eq \text{ (II-48)}$$

$$D_y = 10^{-10}[3 - 1.67*(y_m - 3)] \qquad 3 \le y_m \le 4.5$$
 eq (II-49)

$$D_y = 1.25*10^{-10} \hspace{1.5cm} y_m \geq 4.5 \hspace{1.5cm} eq \hspace{0.1cm} (II-50)$$

La concentration en eau C_w est définie par:

$$C_{wa} = \frac{\delta_{me.dry}}{M_{me.dry}} * y_{an}$$
 eq (II-51)

$$C_{wc} = \frac{\delta_{me.dry}}{M_{me.dry}} * y_{cat}$$
 eq (II-52)

La densité de l'eau dans cette équation est calculée comme suit:

$$M_{\text{me.dry}} = \frac{0.14395}{0.0112^{1+(1-\frac{T}{649.727})^{0.05107}}}$$
 eq (II-53)

La quantité totale d'eau transportée de l'anode à la cathode est la somme du transport par traînée électroosmotique et diffusion:

$$\dot{N} H_2 O_m = \dot{N}_- H_2 O_{diff} + \dot{N} H_2 O_{eod}$$
 eq (II-54)

II.2.3.4. Modèle de Tension:

Les électrolyseurs fonctionnent en mode courant ou en tension mode. Lorsqu'ils fonctionnent en mode tension, la tension est appliquée à l'électrolyseur et en fonction des conditions de fonctionnement l'électrolyseur tire le courant de la source et après quelques cycles transitoires, il a sa valeur de régime permanent. Ce le mode convient lorsque la source photovoltaïque est utilisée pour un électrolyseur. Cependant, la plupart des produits disponibles dans le commerce les électrolyseurs fonctionnent en mode courant et sous une tension de un électrolyseur est donné comme [13]:

$$V_{el} = E + V_{act} + V_{ohm}$$
 eq (II-55)

Où E est la tension en circuit ouvert, V_{act} est la polarisation d'activation, V_{ohm} est la polarisation ohmique. La tension de circuit ouvert, E, est définie comme l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{R * T}{2 * F} * \left[l \, n \left(\frac{P_{H2} * P^{\frac{1}{2}}_{02}}{a_{H20}} \right) \right]$$
 eq (II-56)

Où E_0 est le potentiel standard, R est le gaz universel constante, Tel est la température de la cellule et a H_2O est l'activité de l'eau entre l'anode et l'électrolyte pour plus de simplicité, on suppose ici pour être 1. La tension standard E_0 est :

$$\mathbf{E}_{0=\frac{\Delta G}{2*F}} \qquad \qquad \mathbf{eq} \ (\mathbf{II-57})$$

Où ΔG est l'énergie libre de formation de Gibbs.

La polarisation d'activation est obtenue par :

$$V_{act} = \frac{R * T}{2 * a * F} * l \ n \left(\frac{i}{i_0}\right)$$
 eq (II-58)

a est le coefficient de transfert de charge, i est la densité de courant et i₀ est la densité de courant d'échange.

La polarisation ohmique est calculée par :

$$V_{ohm} = i * R_{ohm}$$
 eq (II-59)

Où la résistance de membrane R_{ohm}, est :

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m}$$
 eq (II-60)

 σ_m est la conductivité de la membrane qui est calculé à partir de la teneur en eau de la membrane t_m , la température de l'électrolyseur T_{el} , comme suit :

$$\sigma_{m} = (0.00154*\gamma_{m} - 0.00326)*exp\left(1268*\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \qquad \qquad eq~(II-61)$$

II.2.3.5. Modèle de stockage :

Le H₂ produit par l'électrolyseur est stocké dans une bouteille. Constant débit H₂ remplit la bouteille jusqu'à ce que sa pression atteigne la pression cathodique de l'électrolyseur. La dynamique de stockage est obtenue comme suit [15]:

$$P_b - P_{bi} = z * \frac{N_{H2} * R * T}{M_{H2} * V_b}$$
 eq (II-62)

 P_b est la pression du réservoir qui est mesurée en (Pascal), P_{bi} est la pression initiale du réservoir de stockage en (Pascal), R est la constante de gaz universelle ($J / kmol \cdot K$), T est la température de fonctionnement (K), V_b est le volume du réservoir (M3), Z est le facteur de compressibilité en fonction de la pression :

$$Z = \frac{P * V_{m}}{R * T}$$
 eq (II-63)

Où, P et V_m sont la pression et le volume molaire respectivement.

II.2.4. Modèle électrique d'Électrolyseur :

Un circuit électrique d'électrolyseur peut être représenté comme une charge CC non linéaire sensible à la tension, de sorte que la tension la plus élevée appliquée est la charge la plus élevée courant qui circule et plus H₂ peut être généré [15].

Le circuit équivalent d'une membrane échangeuse de protons l'électrolyseur est créé dans MATLAB / Simulink dans l'ordre pour exécuter la simulation. Afin d'obtenir la production d'I-V et d'hydrogène caractéristiques, certaines équations ont été développées

pour des conditions stationnaires et mis en œuvre MATLAB / Simulink. Eq. (II-64) modélise l'électrolyse processus et il s'écrit comme suit:

$$V = \left(\frac{1}{3.064}\right) * I + 1.476 = 0.326 * I + 1.476 \cong I * R_i + e_{rev}$$
 eq (II-64)

Eq. (64) indique un modèle de circuit équivalent simple pour le PEM, qui a une résistance initiale de R_i , et potentiel inverse e_{rev} . Le potentiel idéal V_i (electro chimique) est calculé par Eq. (II-65) [16]:

$$V_{i} = \frac{\Delta G}{2 * F}$$
 eq (II-65)

Où ΔG est le changement d'énergie libre de Gibbs (J / mol) de l'hydrogène gazeux et F est la constante de Faraday (96 487 C / mol).

Si l'eau est en phase liquide, alors ΔG pour en fonction de température T (° C) peut être calculée par Eq. (II-66):

$$\Delta G = 28540 - 163 * (273 + T)$$
 eq (II-66)

La valeur de V_i est calculée dans des conditions de fonctionnement nominales à une température ambiante de 20 ° C et 1 atm de pression. Cela équivaut à 1,223 V, ce qui est utile pour l'électrolyse et la production d'hydrogène. C'est aussi associé à l'électrochimie, de sorte que celui le volume molaire V_m est connu à partir du gaz parfait expression dans l'Eq. (II-67) [16]:

$$V_{m} = \frac{R * (273 + T)}{P}$$
 eq (II-67)

Où, R et P sont la constante de gaz idéale (0,082 l atm k-1 mol-1) et la pression, respectivement.

Le taux de production d'hydrogène qui est V_H (ml / min) par rapport au courant d'entrée I (A) est déterminé par Eq. (II-68) [16]:

$$V_h = V_m(I) \left(\frac{10^3 ml}{l}\right) \left(\frac{60 s}{min}\right) \left(\frac{I\left(\frac{C}{\overline{S}}\right)}{2 F(C)}\right) = V_m(10^3)(60) \frac{I}{2 F} \qquad \qquad eq~(II-68)$$

L'énergie électrochimique de l'hydrogène par seconde P_{H_2} qui est égal au V_H est calculée par l'Eq. (II-69) [16]:

$$P_{H} = V_{m}(10^{3})(60) \frac{I}{2F} \frac{2FV_{i}}{V_{m}(10^{3})(60)} = V_{i}I$$
 eq (II-69)

À partir des équations ci-dessus, il peut être clairement vu que la puissance utile qui est délivrée par la cellule d'électrolyseur repose sur le courant d'entrée de l'électrolyseur I et tension idéale Vi. La puissance électrique d'entrée P de Cellule d'électrolyseur PEM, qui est la fonction duV_H, peut être déterminé par :

$$P = VI = I^{2}R_{i} + Ie_{rev} = \left(V_{m} \frac{2F}{V_{H} 10^{3} (60)}\right)R_{i} + \left(V_{H} \frac{2F}{V_{m} 10^{3} (60)}\right)e_{rev} \qquad eq (II-70)$$

Dans ce travail, le potentiel réversible e_{rev} avec par rapport à la tension idéale V_i est calculé à 1,476 V, et la résistance (R_i) du sous-système PEM également équivaut à 0,326 Ohm à une température de 20 ° C et 1 atm.

Ces valeurs sont bien confirmées par le module MATLAB / Simulink. Le courant d'entrée I (A) de l'électrolyseur est modélisé par l'Eq. ((II-64)) et Eq. (II-68) est appliqué pour les taux de production f0d'hydrogèneV_H. Pour fonctionnement en régime permanent, Eq. (II-71) est utilisé pour simplifier et déterminer l'entrée du modèle I-V du PEM cellule d'électrolyseur en fonction de la pression et température [16].

$$V(T,P) = IR_i + e_{rev}(T,P)$$
 eq (II-71)

II.3. Conclusion:

Dans ce chapitre on a vu la modélisation d'électrolyseur d'une façon introductive comme un outil de trouver les meilleurs caractéristiques ou bien les meilleurs méthodes d'utilisation d'électrolyseur pour profiter de ces meilleurs performances , on a présenté plusieurs modèles et on a les comparer, ces modélisations présenter et réalisées par leur plusieurs équations et avec ces changements de paramètre permettent l'analyse du fonctionnement d'électrolyseur PEM et l'influence des différents paramètres sur les performances de cette technologie aussi elles donne des plusieurs choix aux utilisateur de cet technologie pour choisir la méthode la plus accordés avec les paramètres imposer par la technologie d'électrolyse PEM.

CHAPITRE III: SIMULATION ET RESULTATS DES MODELES THERMODYNAMIQUE ET ELECTRIQUE

Chapitre III : Simulation et résultats des modèles thermodynamique et électrique.

III.1. Introduction:

L'objectif de notre travail dans ce chapitre c'est d'établir une méthode de simulation simple, rapide et efficace pour la mise en œuvre d'électrolyseur PEM. Cette méthode permettra par la suite, d'étudier l'optimisation du système de production d'hydrogène à partir du PEM et aussi étudier tous ces caractéristiques et tous les paramètres qui influent sur son comportement et sur ces performances afin de rendre ce système plus compétitif sur tous les plans économique, technique, technologique et d'autre.

III.2. Simulation du système (Electrolyseur PEM):

Après obtention des modèles mathématiques décrivant le comportement de l'électrolyseur dans le chapitre précèdent, nous nous intéressons a maitre en place ce système constitué de ce dispositif en utilisant le Matlab Simulink comme logiciel de simulation et Nous déterminerons donc tous les caractéristiques du système et tous ce qui change comme paramètres et les quels d'eux qui influe le plus sur ce dispositifs et les changements dans la simulations d'un modèle utiliser a un autre, on Connaissant sa dépendance aux changement du tous ces paramètres et de ces modèles utiliser.

III.3. Simulation Le Modèle thermodynamique :

On a réalisé le groupe des modelés d'électrolyseur PEM dans Matlab Simulink la figure (III.1) :

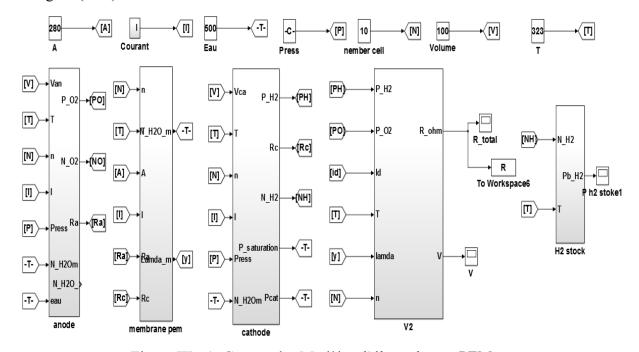


Figure III - 1: Groupe des Modèles d'électrolyseur PEM.

III.3.1. Modèle d'anode:

On simule le modèle d'anode, utilisant les équations (II-12) à (II-25) dans Matlab Simulink la figure (III-2) :

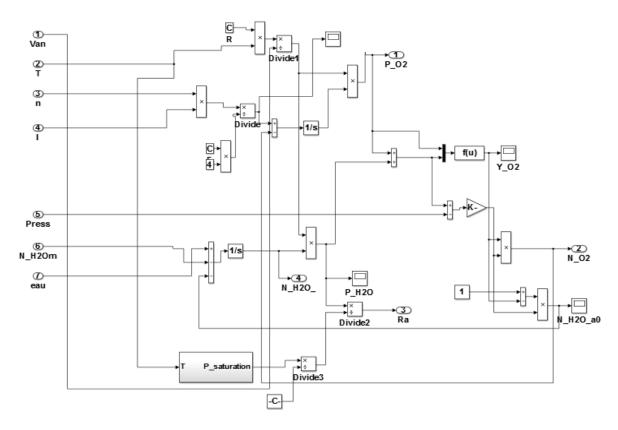


Figure III - 2: Modèle de L'anode.

La fonction de pression de saturation d'anode eq (II-24) est réalisée dans Simulink est donne la figure (III-3), ou il montre la montée de saturation chaque fois que la température augmente.

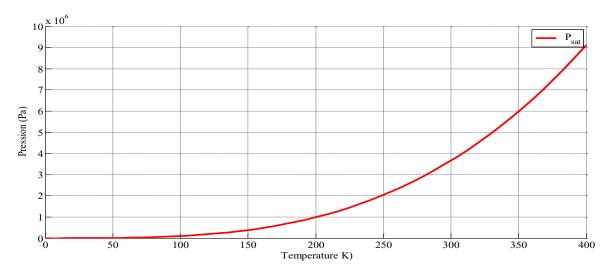


Figure III - 3: Pression de saturation en fonction température d'anode.

III.3.2. Modèle de cathode:

A l'aide des équations (II-26) à (II-39) le modèle de cathode a été simulé dans Matlab Simulink et présenté sur la figure (III-4) :

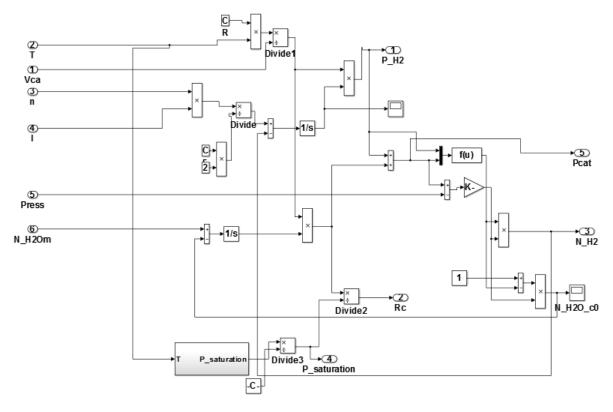


Figure III - 4: Modèle de cathode.

III.3.3. Modèle de membrane :

On simule le modèle de la membrane par les équations (II-40) à (II-54) dans Matlab Simulink la figure (III-5) :

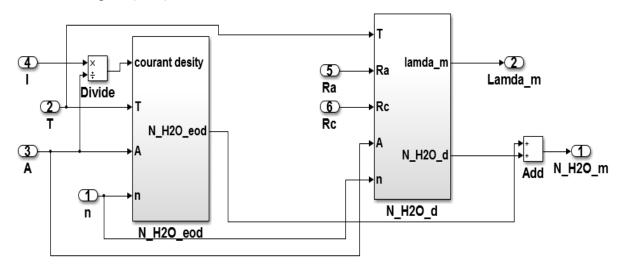


Figure III - 5: Modèle de la membrane.

La relation de n_d eq (II-41) à une augmentation du changement de température, la figure (III-6) donne deux domaines. Premièrement, la température est inférieur à 100° C, il n'y a pas de réponse et le contraire de la seconde ou la valeur n_d lorsque la température augmente au-dessus de 100C°.

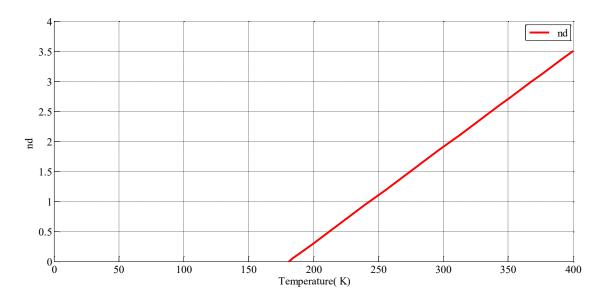


Figure III - 6: La relation de n_d en fonction de température.

L'absorption d'eau de la membrane (y) en fonction de a dans eq (II-42) et eq (II-43) les figures (III-7,III-8) :

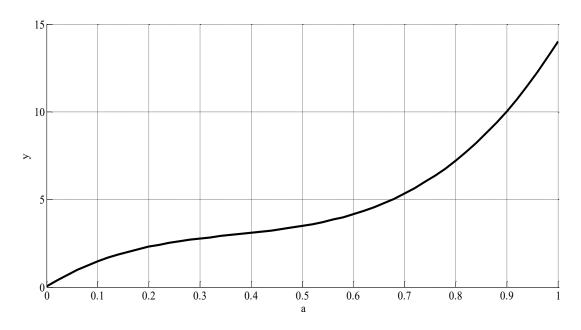


Figure III - 7: L'absorption d'eau (y) en fonction de a < 1.

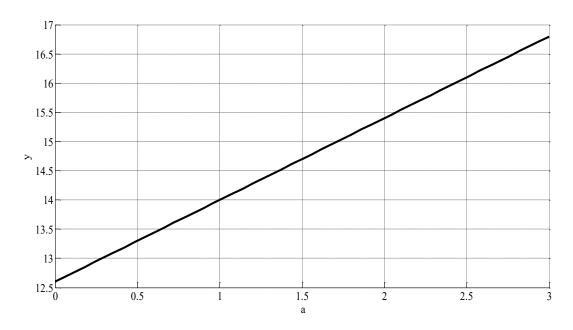


Figure III - 8: L'absorption d'eau (y) en fonction de $a \ge 1$.

La densité de l'eau dans cette eq (II-53) est existée dans la figure (III-9):

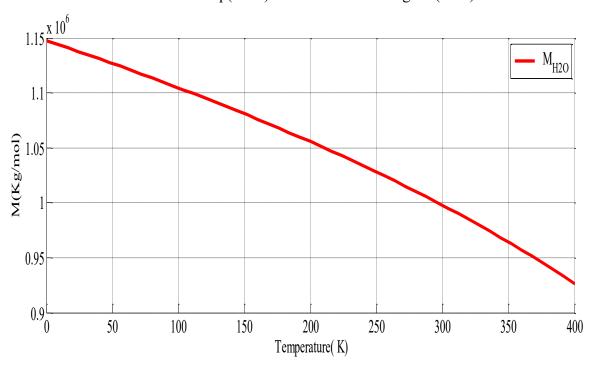


Figure III - 9: La densité de l'eau en fonction température.

III.3.4. Modèle de Tension:

On simule le modèle de tension, grâce aux les équations (II-55) à (II-61) dans Matlab Simulink la figure (III-10) :

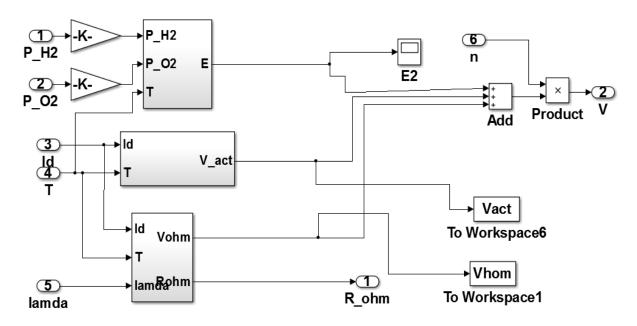


Figure III - 10: Modèle Simulink pour le modèle tension.

III.3.5. Modelé de stockage :

La simulation de modèle de stockage, a été basée sur les équations (II-62) et (II-63) dans Matlab Simulink la figure (III-11) :

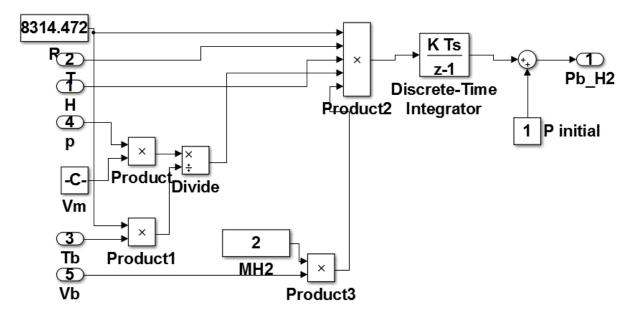


Figure III - 11: Modèle de stockage.

III.3.6. Les caractéristiques d'électrolyseur PEM :

La figure (III-12) représente la forme du signale de tension qui se compose de 3 parties principales. la premier partie de :0 à 0.002[A/cm^2], dans cette partie la tension augmente en une fonction exponentielle. Et immédiatement après le temps 0.012[A/cm^2], elle se manifeste sous forme linéaire. Et dans la dernière partie la forme du signale de la tension se présente sous forme non linéaire et elle tendance à l'infini.

T=20 °C, Nb_cell=10, A=280 cm².

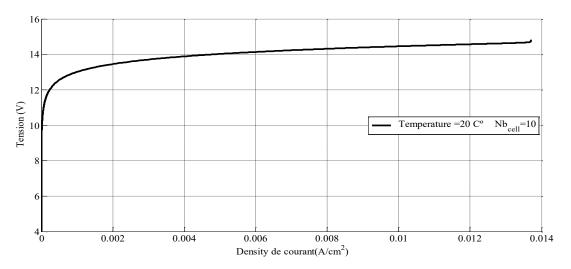


Figure III - 12: Caractéristique de tension en fonction de la densité de courant de cellule électrolyseur PEM.

On voit sur la figure (III-13) : la puissance qui augmente linéairement en fonction de densité de courant de la cellule, et qu'elle est décroître vers l'infini dans la zone de 0.0135 [A/cm^2].

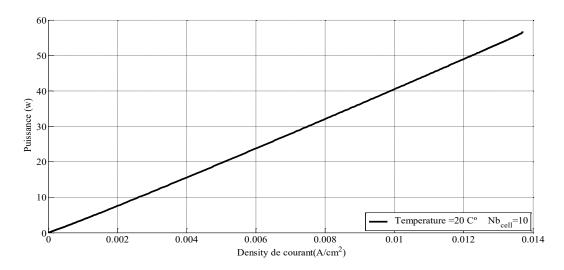


Figure III - 13: Caractéristique de puissance en fonction de la densité de courant de cellule électrolyseur PEM.

On Voit dans la figure (III-14) : la pression d'hydrogène produite en fonction du courant de la cellule qui se compose de 3 parties. Une partie ce présente en fonction exponentielle, la deuxième partie s'exprime en une fonction linéaire et la dernière partie se comporte non linéairement et tends à l'infini.

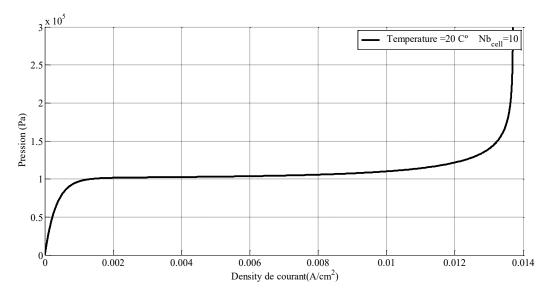


Figure III - 14: Caractéristique de pression d'hydrogène en fonction la densité de courant de cellule électrolyseur PEM.

La figure (III-15) représente : la pression d'oxygène en fonction de la densité de courant, cette pression est démunie pour une densité qui augmente.

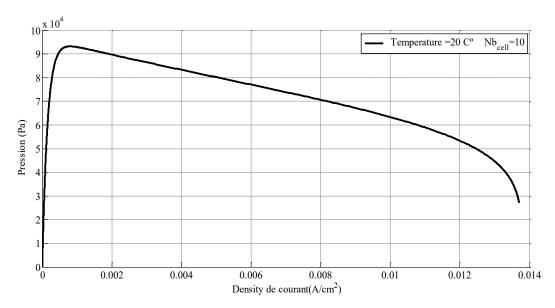


Figure III - 15: Caractéristique de pression d'Oxygène en fonction de la densité de courant de cellule électrolyseur PEM.

On voit sur la figure (III-16) la résistance ohmique en fonction de la densité de courant, elle démunie pour une densité qui augmente.

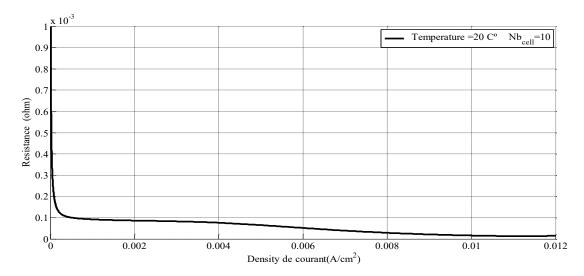


Figure III - 16: Caractéristique de Résistance ohmique en fonction la densité de courant de cellule électrolyseur PEM.

La figure (III-17) représente la tension d'activation en fonction de la densité de courant, elle est présentée sous forme exponentielle de signal et elle ne démarre pas de zéro de courant.

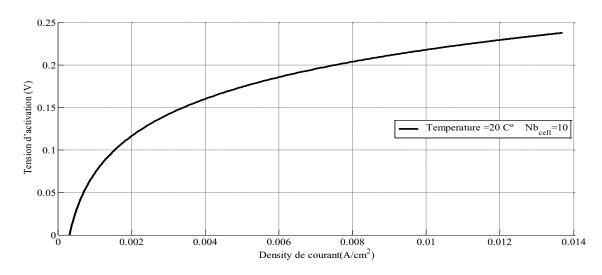


Figure III - 17: Caractéristique Tension d'activation en fonction la densité de courant de cellule électrolyseur PEM.

On observe que l'augmentation de densité de courant a une influence négative sur les caractéristiques d'électrolyseur PEM : la puissance de la cellule, les pressions d'hydrogène et d'oxygène, la résistance ohmique, la tension d'activation, les valeurs de tous ces paramètres diminuent.

III.3.7. Les caractéristiques d'électrolyseur PEM en fonction de la température :

On peut voir dans la figure (III-18) l'effet de la température sur la tension de cellule, cette tension augmente pour une température qui augmente après valeur de densité $0.4*10^{-3}$ [A/cm²].

 $A=280cm^2$, $T=50^{\circ}C$.

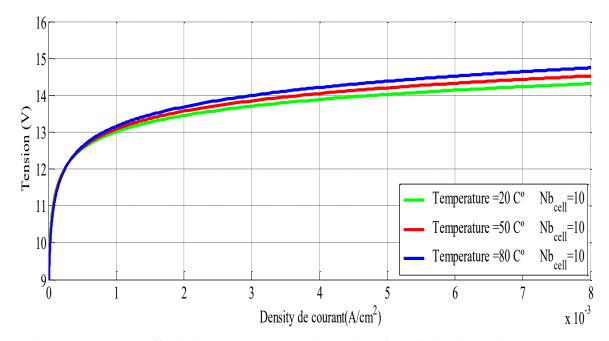


Figure III - 18: L'effet de la température sur la tension de cellule électrolyseur PEM.

La figure (III-19) représente l'effet de la température sur la puissance de cellule, d'où l'influence est légère, juste une petite augmentation après 4*10⁻³[A/cm²].

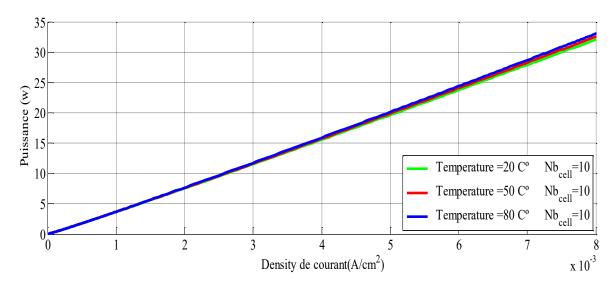


Figure III - 19: L'effet de la température sur la puissance de cellule électrolyseur PEM.

On voit sur la figure (III-20) : la variation de la température par rapport à la résistance ohmique, cette résistance diminué lorsque la température augmente.

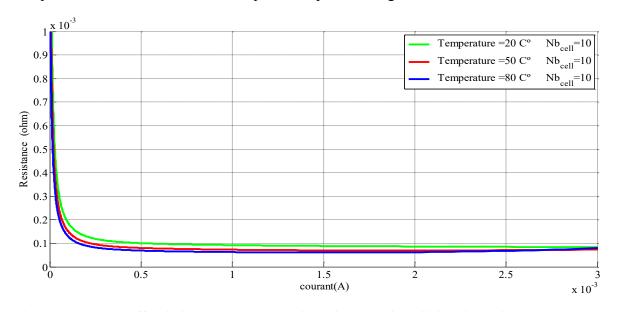


Figure III - 20: L'effet de la température sur la résistance de cellule électrolyseur PEM. La figure(III-21) apporte l'effet de la température sur la tension d'activation de cellule, elle se présente sous forme de deux parties, La première est sous forme d'une fonction sinusoïdale et la deuxième est sous forme linéaire, elle augmente toujours pour une température qui augmente.

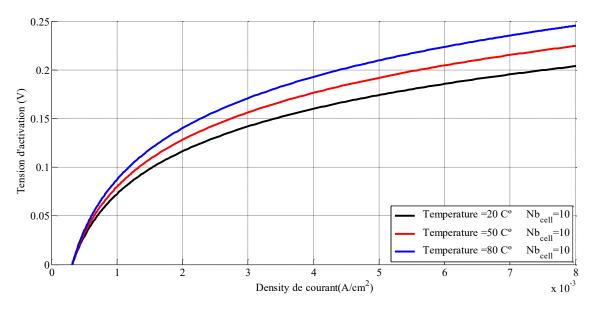


Figure III - 21: L'effet de la température sur la tension d'activation de cellule électrolyseur PEM.

On peut observer dans la figure (III-22) l'effet de la température sur la tension ohmique de la cellule qui nous affiche : la tension ohmique en état de diminution quand la température augmente en fonction no linaire.

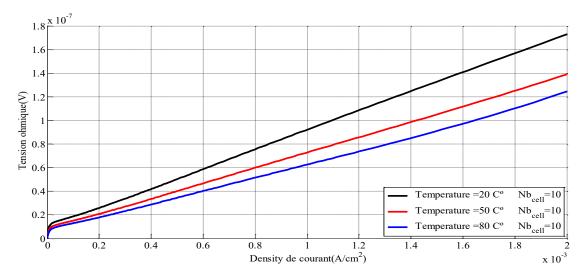


Figure III - 22: L'effet de la température sur la tension ohmique de cellule électrolyseur PEM.

La figure (III-23) apporte l'effet de la température sur la pression d'hydrogène en fonction de la densité de courant, elle se présente sous forme de deux parties. La première [0-0.004 A/cm²] qui ne présente pas de variation de production d'hydrogène et la deuxième qui présente une grande pression produite pour une température qui augmente.

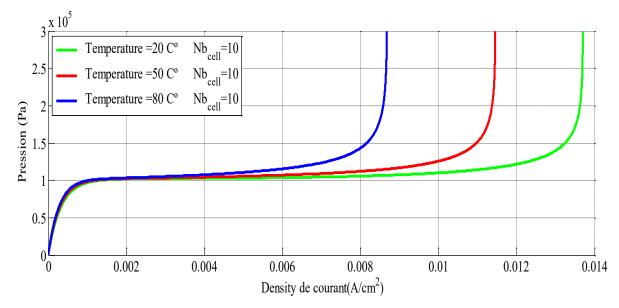


Figure III - 23: L'effet de la température sur la Pression d'hydrogène de cellule électrolyseur PEM.

On observe que pour le cas de la variation de la température : on constate qu'elle affecte sur toutes les caractéristiques d'électrolyseur PEM : de manières différentes, La température affecte d'une manière positive sur la puissance de la cellule, la pression d'hydrogène, la tension d'activation (une augmentation de la température engendre une croissance dans ces caractéristiques) mais d'autre part elle provoque donc une diminution au niveau de résistivité ohmique.

III.3.8. Les caractéristiques d'électrolyseur PEM en fonction de la surface variable :

On voit sur la figure (III-24) l'effet de la surface de la cellule sur la tension et la densité de courant, il n'y a aucun effet sur la tension.

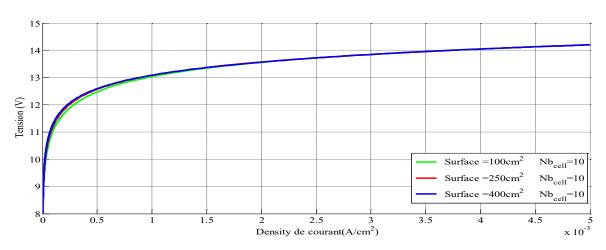


Figure III - 24: L'effet de la surface sur la tension de cellule électrolyseur PEM.

On peut constater dans la figure (III-25) que l'augmentation de la surface de la membrane n'a pas affecté sur la tension et qu'a contrairement affecte sur la puissance, cette tension qui ne change pas pour chaque augmentation de la surface mais pour la puissance, elle augmente avec l'augmentation du courant.

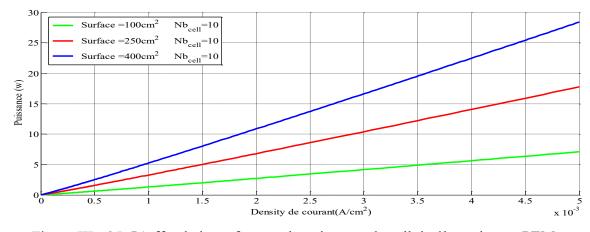


Figure III - 25: L'effet de la surface sur la puissance de cellule électrolyseur PEM.

La figure (III-26) affiche l'augmentation de la surface de membrane qui a affecté sur la resistance, cette résistance qui change positivement dans l'intervalle [0-0.75A/cm²], et elle se sature dans le deuxième intervalle.

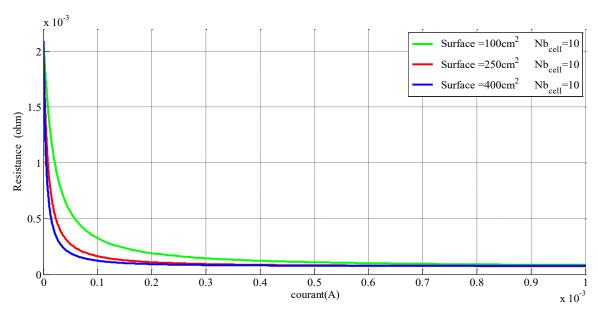


Figure III - 26: L'effet de la surface sur la résistance de cellule électrolyseur PEM.

Dans cette figure (III-27) on vue qu'à chaque fois quand en augmente la surface de la membrane la pression d'hydrogène augmente en suivant ce changement de surface.

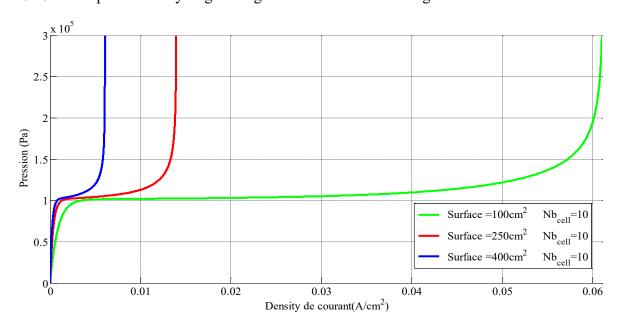


Figure III - 27: L'effet de la surface sur la pression d'hydrogène de cellule électrolyseur PEM.

On peut voir sur la figure (III-28) l'effet d'augmentation de la surface de la cellule sur la tension d'activation, cette tension reste fixe sans aucun effet par contre le courant est variable.

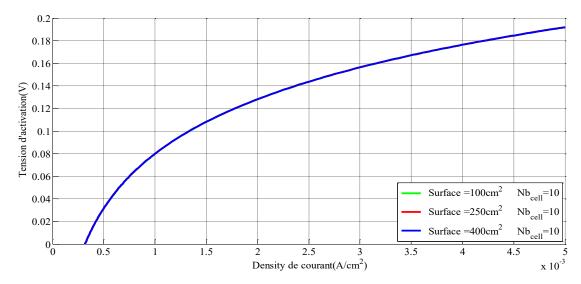


Figure III - 28: L'effet de la surface sur la tension d'activation de cellule électrolyseur PEM.

Dans cette figure (III-29) montre qu'à chaque fois quand la surface de la membrane croit la tension ohmique démunie. Mais pour une augmentation de densité de courant les pertes ohmiques augmentent.

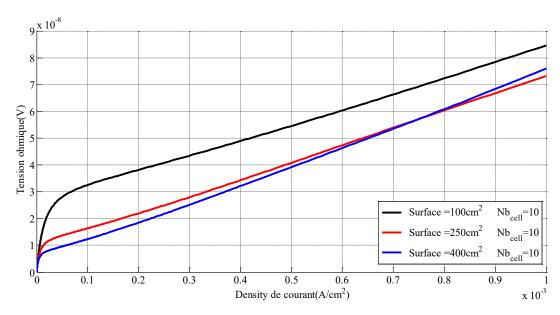


Figure III - 29: L' effet de la surface sur la tension ohmique de cellule électrolyseur PEM.

Dans la figure (III-30) on représente l'effet d'augmentation de nombre des cellules de la membrane sur sa tension. Cette tension augmente par rapport à l'augmentation de nombre de cellule.

 $A=280cm^2$; $T=50^{\circ}C$.

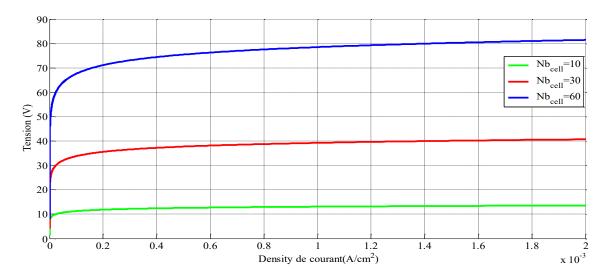


Figure III - 30: L'effet de la variation de nombre des cellules sur la tension de électrolyseur PEM.

On peut voir dans la figure (III-31) l'effet d'augmentation de nombre des cellules de la membrane sur la puissance, la variation est proportionnel linéaire.

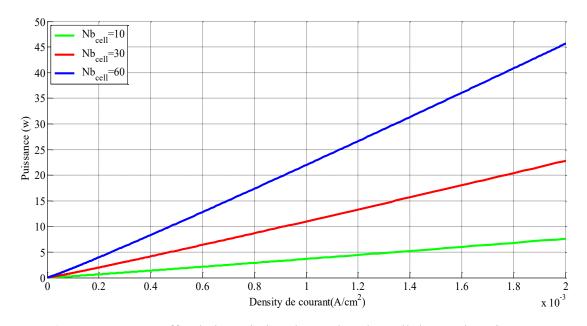


Figure III - 31: L'effet de la variation de nombre des cellules sur la puissance d'électrolyseur PEM.

La figure (III-32) présente l'effet de la variation de nombre des cellules de la membrane sur la pression d'hydrogène, la pression augmente par rapport à une densité du courant et nombre de cellule élevée.

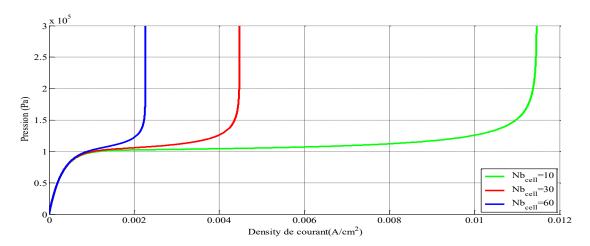


Figure III - 32: L'effet de la variation de nombre des cellules sur la pression d'hydrogène d'électrolyseur PEM.

D'après tous ces essais de variation de nombre des cellules de la membrane on peut constater que ce changement affecte tous les caractéristiques d'électrolyseur PEM : la puissance de la cellule, les pressions d'hydrogène et d'oxygène, la résistance ohmique, la tension d'activation ...

III.3.9. La fonction dynamique d'électrolyseur PEM:

Un électrolyseur consomme un courant, qui dépend de la tension à ses bornes, et qui a été effectué à l'aide d'une alimentation électrique de tension. La forme de tension est reliée à la forme de courant. Elle se manifeste sous forme linéaire. On a tracé la figure (III-33): A=400cm², T=50°C, Nb_cell=1.

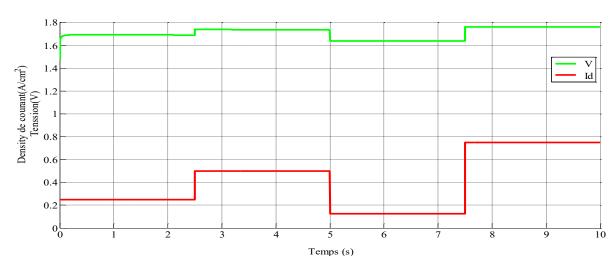


Figure III - 33: Les caractéristiques densités courant et tension en fonction de temps.

En trouve dans la figure (III-34) la forme de signale de stockage d'hydrogène en fonction de temps.

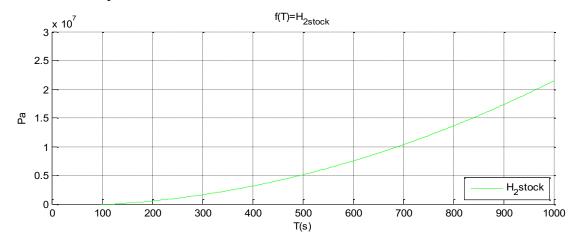


Figure III - 34: Caractéristiques de stockage d'hydrogène en fonction de temps.

III.4. Modèle électrique :

On modélise électrolyseur PEM par un modèle électrique de la figure(III-35), nous extrayons la figure (III-36) qui représente les caractéristiques de volume d'hydrogène produit.

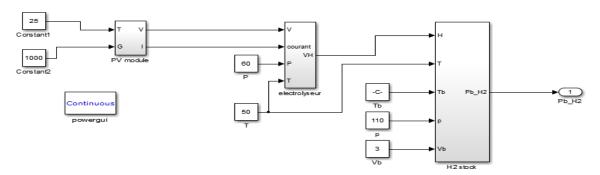


Figure III - 35: Modèle électrique d'électrolyseur PEM.

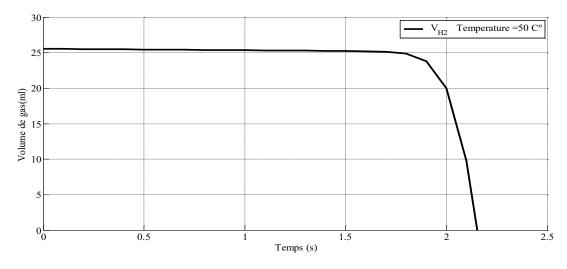


Figure III - 36: Caractéristiques de tension en fonction de temps.

III.4.1. Variation de température pour un modèle électrique :

L'augmentation de la température impact sur le volume d'hydrogène produit positivement comme le montre la figure (III-37) :

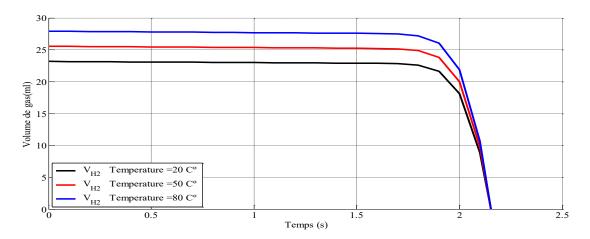


Figure III - 37: L'effet de variation de température de cellule sur la tension en fonction de temps.

On peut constater dans cette figure qu'à chaque augmentation de la température le volume d'hydrogène augmente aussi parce que la réaction chimique est accélérée par la température.

III.4.2. Variation de la pression entre anode et cathode :

L'augmentation de la pression d'eau débitée aux bornes de cellule impacte sur le volume de gaz produit négativement.

D'après la figure (III-38) on peut conclu qu'a chaque augmentation de la pression de la cellule entre anode et cathode le volume de gaz produit ce diminue d'une facon critique.

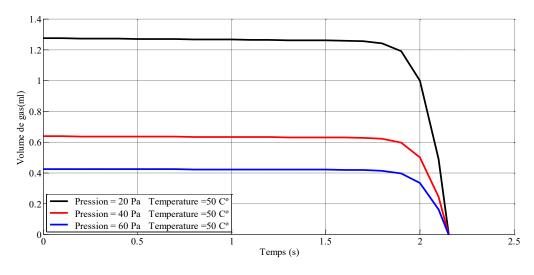


Figure III - 38: L'effet de variation de pression de cellule sur la tension en fonction de temps.

Le modelé électrique d'électrolyseur et réservoir sur Matlab-Simulink, réaliser dans notre travail est présenté sur les figures (III-39,III-40).

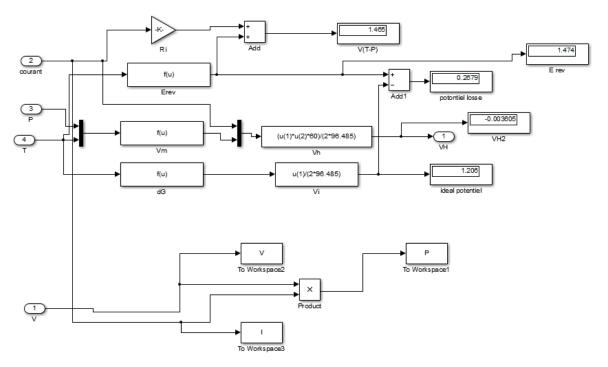


Figure III - 39: Simulink d'électrolyseur PEM.

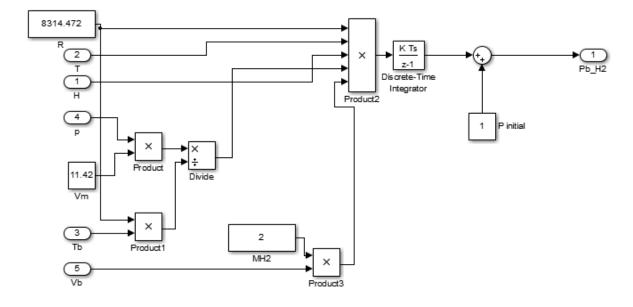


Figure III - 40: Simulink de réservoir hydrogène.

III.5. Conclusion:

Les modèles développé et simulé dans notre travaille sont simple et performant. L'architecture modulaire facilite l'ajustement des paramètres des modèles. De nombreux paramètres sont modifiables, ce qui permet de prendre en compte les modifications du système. Cette architecture modulaire d'un électrolyseur PEM permet d'estimer les performances d'un système dans des conditions réelles de fonctionnement et d'évaluer l'influence des paramètres de ce système.

Les simulations réalisées (les deux modèles thermodynamique et électrique) permettent une première analyse du fonctionnement d'un électrolyseur PEM et l'influence des différents paramètres sur les performances de cette technologie.

A partir du modèle thermodynamique en peut constat que pour améliorer le rendement d'un électrolyseur, il faut travailler sur l'échange thermique entre la cellule et son environnement en veillant sur l'augmentation de la température de fonctionnement, car une température trop élevée peut causer des dégâts. Il faut aussi jouer sur les caractéristiques du groupe (anode, membrane et cathode) en veillant aussi sur la rentabilité de l'investissement.

Et à partir du modèle électrique ce modèle qui est le plus simple mais très efficace à l'étude des performances des électrolyseurs spécialement le PEM et il peut précisément nous guide vers un maximum d'attribution de ce dispositifs par nous faits proche de ces meilleurs caractéristiques de performance.

Conclusion générale et perspectives:

L'objectif de ce travail de mémoire était de proposer un outil de simulation, modélisation et Compréhension des électrolyseurs PEM vu l'importance de cet outil innovant pour la production d'hydrogène qui serait utilisé à produire d'électricité donc pour répondre mieux aux besoins énergétiques.

Pour une utilisation efficace de l'électrolyseur PEM une connaissance détaillée du fonctionnement et donc une modélisation mathématique est indispensable. L'utilisation de ce dispositif est particulièrement difficile car un grand nombre d'entrées et des sorties à contrôler, donc toutes les grandeurs extérieures sont à prendre en compte.

C'est pour cela on a essayé d'étudier d'une manière générale l'électrolyseur PEM et ces caractéristiques pour le mieux connaître avant de proposer des modèles de simulation après avoir choisis le Matlab Simulink comme logiciel, ces modèles qui représente le PEM et qu'on le maitrise d'après eux, on a parlé donc des plusieurs modèles existés et on les a comparés avant de choisir deux modèles pour les simuler et faire plusieurs essais et plusieurs tentatif de changement aux paramètres d'électrolyseur afin de voir l'effet de ces paramètre changer et comment cet outil réagit aux changement du paramètres et aux changement de conditions de fonctionnement tout cela pour attirer le mieux de capacités de fonctionnement et pour le meilleur rendement possible.

Les deux modèles choisis étaient les modèles thermodynamique et l'électrique, à partir du modèle thermodynamique on a constaté que pour améliorer le rendement d'un électrolyseur, il faut travailler sur l'échange thermique entre la cellule et son environnement, après voir l'effet qui pose la variation de température, Et pour le modèle électrique qui est le plus simple et le plus efficace à l'étude des performances des électrolyseurs spécialement le PEM il faut le mettre en place dans les conditions naturelle afin de nous rapprocher de ces meilleurs caractéristiques de performance, donc comme résultats on a pris que malgré la différence entre les modèles de cotés performances mais cette différence est conditionnée par des paramètres qui commande le fonctionnement de cet outil, donc dans ce chemin vers un meilleur rendement il faut choisit un modèle qui est compatible avec les conditions imposer et qui peut nous amener à répondre aux besoin et à la demande exiger, cet outil reste toujours en cours de développement et de recherche et il est toujours une des plus promus technologie et les efforts des chercheurs sont toujours mise en place pour trouver un meilleur moyen d'exploitation, modéliser et simuler d'électrolyseur PEM et extraire le maximum de rendement possible.

Référence:

- [1] J.LABBE, "L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isole". Thèse de doctorat, École des Mines de Paris France, 21 Décembre 2006.
- [2] I.RAHALI, "Optimisation du fonctionnement d'un électrolyseur à travers un convertisseur DC/DC" université Mohamed Khider, Biskra, 10-5-2017 pp 34-36.
- [3]O.RALLIERES. "Modélisation et caractérisation de pile à combustible et électrolyseur PEM". Thèse de doctorat, Université de Toulouse France, 14 Novembre 2011e doctorat, École des Mines de Paris France, 21 Décembre 2006
- [4]E.VARKARAKI, N. LYMBEROPULOS, A. ZACHARIOU, "Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications", Journal of Power Sources, 118 (2003) pp.14-22.
- [5]S.TRASATTI. "Water electrolysis: who first?" J. Electroanal. Chem. 476, 90–91 (1999).
- [6] T.AUDICHON, "Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques : activation anodique de l'eau dans un électrolyseur PEM", Thèse de doctorat, l'université de Poitiers UFR des sciences fondamentales et appliquées Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers IC2MP (Diplôme National Arrêté du 7 août 2006), École doctorale : Sciences pour l'environnement Gay Lussac (La Rochelle) ,13-11-2014.
- [7] V.SCHRODER, B. EMONTS,H. JANSSEN, P. SCHULZE, "Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bars". Chem. Eng. Technol. 27, 847–851 (2004).
- [8] R.SCHMID, G. Strategist, M. Electrolysis for grid balancing. (2012).
- [9]W. DONITZ, E. Erdle, High-temperature electrolysis of water vapor-status of development and perspectives for application. Int. J. Hydrogen Energy 10, 291–295 (1985).
- [10] J.H.RUSSEL, L.J. Nuttall, A.P.Fickett, "Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis". Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 18, 24–40 (1973).
- [11] TIJANIij. Alhassan Salami, "Nur Afiqah Binti Kamarudin, Fatin Athirah Binti Mazlan", Investigation of the effect of charge transfer coefficient (CTC) on the operating voltage of polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer, Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia
- [12] FAULKNER LR, BARD Allen J. "Electrochemical methods: fundamentals and applications". 2nd ed. John wiley and sons, inc.; 2001.
- [13]T.Yigit, Selamet OF, "Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system", International Journal of Hydrogen Energy (2016).
- [14] W.Abtew, A.Melesse, Evaporation and Evapotranspiration: Measurements and Estimations; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013.
- [15] WANG, C. 2006. "Modeling and Control of Hybrid Wind/Photovoltaic/Fuel Cell Distributed Generation Systems." Ph.D. thesis, the Montana State University.

[23] ATLAMAND, O., and Kolhe, M. 2011. "Equivalent Electrical Model for a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyze". *Energy Conversion and Management* 52 (8): 2952-7.