PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Méthodologie de modélisation et de caractérisation en régime transitoire d'électrolyseurs pour la production d'hydrogène vert
Auteur: Author:	Philippe Alexandre
Date:	2022
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Alexandre, P. (2022). Méthodologie de modélisation et de caractérisation en régime transitoire d'électrolyseurs pour la production d'hydrogène vert [Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/10484/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/10484/
Directeurs de recherche: Advisors:	Frédéric Sirois
Programme: Program:	Génie énergétique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Méthodologie de modélisation et de caractérisation en régime transitoire d'électrolyseurs pour la production d'hydrogène vert

PHILIPPE ALEXANDRE
Département de génie électrique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie énergétique

Août 2022

© Philippe Alexandre, 2022.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Méthodologie de modélisation et de caractérisation en régime transitoire d'électrolyseurs pour la production d'hydrogène vert

présenté par **Philippe ALEXANDRE**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Houshang KARIMI, président
Frédéric SIROIS, membre et directeur de recherche
Raphaël TROUILLON, membre

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Frédéric Sirois. Il a su m'aider à me poser les bonnes questions et à diriger mes recherches lors de la longue période de revue de littérature qui a marqué le début de ma maîtrise. Son enthousiasme face à mon projet et ses encouragements ont été très précieux alors que j'étais piégé dans mon appartement par la Covid. Son calme et sa confiance ont, quant à eux, été un phare alors que nous explorions ensemble le domaine de l'hydrogène. Je suis très heureux de l'avoir eu à mes côtés pour éviter de me perdre lors de mes recherches.

Ensuite, je voudrais remercier Jonathan Bellemare, qui m'a beaucoup aidé alors qu'il était post-doctorant au laboratoire. Ses conseils pratiques et son intuition m'ont sauvé beaucoup de temps et ont amélioré les résultats que j'ai pu atteindre. Son aide pour le montage expérimental, en particulier, a été très appréciée.

Je souhaite remercier les professeurs Houshang Karimi et Raphaël Trouillon d'avoir accepté de former le jury de ma soutenance et pour leurs commentaires sur mon travail.

J'aimerais remercier CRSNG, Mitacs et Maurice Brisson pour leur soutien financier. Cet appui financier m'a permis de me concentrer pleinement sur ma maîtrise.

J'aimerais aussi remercier nos partenaires de recherche à l'IREQ : Ali Moeini, Simon Besner, Patrice Brunelle et Robert Schulz. Nos rencontres m'ont permi de mieux comprendre les besoins de modélisation et ont donné un réel objectif à ma maîtrise.

Je souhaite également remercier Olivier Tremblay et Souleman Motapon Njoya, qui ont développé un modèle de pile à combustible et qui m'ont permis de l'adapter à l'électrolyse.

Je voudrais remercier mes parents d'avoir su allumer la flamme de la curiosité en moi. Ils ont toujours encouragé le raisonnement critique et ont fait de leur mieux pour répondre à mes questions (même s'ils ont dû donner le relais, une fois rendu aux cours de mécanique quantique et de thermodynamique). Ils ont fait tout en leur possible pour me donner les moyens de mes ambitions et je n'aurais jamais entrepris un tel défi s'ils ne m'avaient pas aidé à construire la confiance en moi sur laquelle j'ai pu me reposer.

Merci aussi à mes "grandes" soeurs, Geneviève et Marielle, pour leur soutien et leurs conseils. C'est impressionnant de voir à quel point des apprentissages de vie sont important, même dans le contexte scientifique et académique. Vous avez ouvert un chemin dans la vie pour moi par votre exemple et j'en suis très reconnaissant. Merci aussi à Vincent Proulx-Cabana, mon beau-frère. Ses conseils et ses encouragements ont particulièrement eu de poids comme

il connaît très bien les défis des cycles supérieurs.

Merci à Guillaume, Bastien et Laurent, mes amis qui m'ont supporté en me remontant le moral pendant les périodes plus difficiles de mon projet et qui m'ont écouté même quand je n'arrivais à parler de rien d'autre. Les cafés et les longues discussions que j'ai partagés avec eux ont été essentielles à mon succès.

Finalement, j'aimerais remercier ma copine, Catherine Kominik, dont le soutien et les encouragements m'ont permis de donner le meilleur de moi-même, alors que je ne voyais pas la fin du projet.

RÉSUMÉ

L'hydrogène vert jouera presque assurément un rôle important dans la transition énergétique mondiale. Le Québec, en tant que grand producteur d'énergie renouvelable, a le potentiel d'être un acteur important du développement de l'électrolyse de l'hydrogène. L'hydrogène sera amené à jouer un rôle de vecteur énergétique pour des applications qu'il est difficile d'électrifier avec des batteries électrolytiques. Il possède une grande densité énergétique massique qui rendrait possible de fournir en énergie des applications qui demandent une grande capacité énergétique (comme le transport maritime et les communautés éloignées), pour lesquels le poids est un enjeux important (comme le transport aérien) ou pour lesquels le temps de recharge est un enjeu (comme certains cas de transport routier léger). De plus, l'intégration d'électrolyseurs comme charges intelligentes peut participer à stabiliser un réseau de puissance.

Ce mémoire présente une revue de littérature large du rôle de l'hydrogène dans la transition énergétique, des technologies d'électrolyse et de pile à combustible et des méthodes de modélisation d'électrolyseurs. Deux modèles d'électrolyseurs (par circuit équivalent et par schéma-bloc) sont ensuite présentés et leurs méthodes de caractérisation sont décrites. Les modèles ne prennent pas en compte l'effet de la température ni les pertes de concentration afin de rester simples, mais l'ajout de la dépendance en température devrait être une priorité des recherches futures. Afin d'être facilement utilisables, les modèles sont mis en place sur le logiciel de simulation Simulink. Finalement, les prédictions des modèles sont comparées aux résultats d'un montage expérimental.

Parmi les deux modèles présentés, le modèle par schéma-bloc semble le plus adapté à prédire le comportement de l'électrolyseur. Notamment, il présente une dépendance en courant logarithmique du terme transitoire, similaire aux résultats expérimentaux observés. Comparativement au modèle par circuit équivalent, il présente une erreur trois fois plus faible lors de la validation des résultats et possède une méthode de caractérisation plus simple et plus précise.

ABSTRACT

Green hydrogen will surely play an important part in the world's green energy transition. Quebec, with its large renewable energy production, has the potential to be a leader in the developement of hydrogen electrolysis. Hydrogen will most likely be used as an energy vector for applications that are difficult to power using electrolytic batteries. It is characterised by a large energy capacity for its mass that makes it an interesting option to provide power to applications requiring considerable energy quantities (such as marine transport or remote communities), applications for which weight is a curcial issue (such as air travel) or for which the recharge time is important (such as certain light road transport). Furthermore, the integration of electrolysers as smart loads can help stablilyze a power network.

This thesis features a broad literature review of green hydrogen's role in the energy transition, of electrolysis and fuel cell technologies and of electrolysis modelisation methods. Afterwards, two models (an equivalent circuit model and a block scheme model) are presented and their characterisation methods are described. The models do not take for account the effects of temperature or concentration loss to stay simple, but adding the temperature dependency should be a priority for future works. In order to make them accessible, the models have been implemented on the Simulink simulation program. Finally, the models' predictions have been compared to experimental results in order to validate them.

The block scheme model seems more adapted to predict the electrolyser's response. Its transient response presents a logarithmic dependency to current which fits the experimental results. Compared to the equivalent circuit model, the error between the model's prediction and the experimental results is three times lower and its characterisation method is simpler and more precise.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES vii

LISTE DES TABLEAUX x

LISTE DES FIGURES xi

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xv

LISTE DES VARIABLES ET SYMBOLES xvi

LISTE DES ANNEXES xvii

Chapitre 1: INTRODUCTION **1**

1.1 Problématique 1

1.2 Objectifs de recherche 2

1.3 Plan du mémoire 2

Chapitre 2: RÔLE DE L'HYDROGÈNE **4**

2.1 Hydrogène vert : définition et usages 4

2.1.1 L'hydrogène comme réactif chimique 5

2.1.2 L'hydrogène comme vecteur énergétique 5

2.1.3 Domaine du transport 9

2.2 Contexte énergétique 10

2.2.1 Au Québec 11

2.2.2 À l'international 11

2.3 Dans un réseau à consommation variable 12

2.3.1 L'électrolyse de l'eau comme charge intelligente 13

2.3.2 Ensemble PAC-Électrolyseur comme moyen de stockage d'énergie . . 13

Chapitre 3: REVUE DE LITTÉRATURE **15**

3.1 État de l'art des électrolyseurs et des PAC 15
3.1.1 Fonctionnement général des électrolyseurs et des PAC 15
3.1.2 Rendement 19
3.1.3 Géométrie et assemblage des cellules 22
3.1.4 Cellules à électrolyte d'acide phosphorique 27
3.1.5 Cellules à électrolyte alcalin 28
3.1.6 Celles à électrolyte de carbonate fondu 29
3.1.7 PEM 30
3.1.8 Cellules à électrolyte d'oxyde solide 31
3.1.9 Les cellules sans électrolyte 34
3.2 Modèle d'électrolyseur en régime transitoire 36
3.2.1 Modélisation par équations différentielles 37
3.2.2 Modélisation par schéma-bloc 38
3.2.3 Modélisation par circuit équivalent 38
3.2.4 Conclusions 39

Chapitre 4: MODÉLISATION PAR UN CIRCUIT ÉQUIVALENT 41
4.1 Présentation du modèle de circuit équivalent 41
4.2 Comportement en régime stationnaire 41
4.3 Réponse transitoire 42

Chapitre 5: MODÉLISATION PAR UN SCHÉMA-BLOC 45
5.1 Présentation du modèle schéma-bloc 45

Chapitre 6: CARACTÉRISATION D'UN ÉLECTROLYSEUR EN RÉGIME TRANSITOIRE 49
6.1 Présentation du montage expérimental 49
6.2 Analyse des résultats 50
6.2.1 Régime stationnaire 50
6.2.2 Régime transitoire 56
6.3 Validation des résultats 67

Chapitre 7: SIMULATION D'UN ÉLECTROLYSEUR ET DU BOP DANS SIMULINK 71
7.1 Modélisation du BOP 71
7.2 Présentation des blocs Simulink 73
7.2.1 Bloc électrolyseur 73

7.2.2 Bloc BOP 76
7.3 Présentation d'un modèle d'exemple 77

Chapitre 8: CONCLUSION **80**
8.1 Synthèse des travaux 80
8.2 Limitations de la solution proposée 80
8.3 Travaux futurs 81

RÉFÉRENCES 83

ANNEXES 94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Présentation de technologies de stockage d'énergie : batteries, hydrogène, supercondensateurs, stockage d'énergie magnétique supraconductrice (SMES : superconducting magnetic energy storage), roue d'inertie et eau pompée 14

Tableau 6.1 Valeurs de la source de tension V_H et de la résistance totale selon les mesures en régime stationnaire. 53

Tableau 6.2 Valeurs de la pente de la relation entre le flux d'hydrogène mesuré et le courant envoyé dans l'électrolyseur pour différentes rampes de courant. 54

Tableau 6.3 Valeurs de la source de tension multipliée par le rendement de l'électrolyseur ($\eta_E V_H$). Les mesures de flux proviennent de rampes de courant de différentes périodes. 56

Tableau 6.4 Paramètres du circuit équivalent calculés à partir d'échelons de courant de 5 à 45 A, lors de la diminution de courant. 61

Tableau 6.5 Paramètres du circuit équivalent calculés à partir d'échelons de courant de 20 à 25 A, lors de la diminution de courant. 64

Tableau 6.6 Paramètres du circuit équivalent lors de l'augmentation et la diminution de courant par échelons pour des intervalles de courant de 5 à 45 A et de 20 à 25 A. Les flèches vers le haut ↑ marquent une analyse faite durant l'augmentation de courant, tandis que les flèches vers le bas ↓ marquent une analyse faite durant une diminution de courant. 65

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Demande globale en hydrogène de 1975 à 2018 [1]. En turquoise, la demande dans le secteur des raffineries ; en bleu, la demande en ammoniac et en vert les autres demandes. On remarque une augmentation constante de la demande en hydrogène. Les raffineries et l'ammoniac représentent la quasi-totalité de la demande actuelle. 6

Figure 3.1 Schéma de l'empilement d'une cellule d'électrolyse. Les collecteurs de courant et les GDL forment ensemble les électrodes. 17

Figure 3.2 Graphique de l'énergie lors de la réaction d'oxydo-réduction d'un combustible. 19

Figure 3.3 Courbe de polarisation I-V pour une cellule d'électrolyse. La tension V_0 est la valeur de potentiel électrique minimale nécessaire pour démarrer l'électrolyse (si les pertes de polarisation étaient nulles). 21

Figure 3.4 Courbe de polarisation I-V pour une pile à combustible. La tension V_0 est la valeur maximale de potentiel électrique aux bornes de la PAC (si les pertes de polarisation étaient nulles). 21

Figure 3.5 Schéma de l'assemblage de deux cellules d'électrolyse. 24

Figure 3.6 Schéma de l'assemblage de deux cellules d'électrolyse en prenant en compte l'orientation des conduits. La Figure 3.6a présente une vue en plan dans laquelle on voit les conduits d'oxydant (avec les flèches rouges) au travers de l'électrode bipolaire. La Figure 3.6b présente une vue isométrique de l'assemblage. 24

Figure 3.7 Les quatre configurations de canaux. La zone grise foncée représente l'électrode. La zone grise pâle représente le canal. Le flux de gaz est représenté par les lignes bleue et par les flèches blanches. Les flèches hachurées sont utilisées lorsque le gaz circule au travers des porosités de l'électrode. 26

Figure 3.8 Structure de bande à la jonction métal-semiconducteur lors de la formation de jonction de Schottky pour un semiconducteur dopé n et p. Notation : q est la charge d'un électron, ϕ_m est l'affinité électronique du métal, χ est l'affinité électronique du semiconducteur, W est son travail de sortie, E_G est son énergie de gap, E_C est le niveau d'énergie de sa bande de conduction, E_F est son niveau de Fermi, E_V est le niveau d'énergie de sa bande de valence. 36

Figure 3.9 Circuit électrique équivalent pour un électrolyseur adapté à une courte échelle de temps, à température constante (2 paires RC). 39
Figure 4.1 Circuit électrique équivalent adapté à une courte échelle de temps, pour un électrolyseur opérant à température constante (N paires RC). . . 41
Figure 4.2 Circuit électrique équivalent pour un électrolyseur en régime stationnaire opérant à température constante. 42
Figure 4.3 Circuit électrique dans le domaine de Laplace qui prend en compte les conditions initiales. 43
Figure 4.4 Circuit électrique dans le domaine de Laplace d'une paire RC lors de la résolution de la source de potentiel associée aux conditions initiales de son condensateur. 44
Figure 5.1 Modèle simplifié d'une PAC. 45
Figure 5.2 Modèle simplifié d'un électrolyseur. 46
Figure 6.1 Électrolyseur SHC-300 modifié pour nos besoins : (a) avec le boîtier fermé, vue de face côté gauche, et avec ventilateur ajouté. (b) avec le boîtier ouvert, vue du côté gauche, avec le thermocouple collé sur la cellule d'électrolyse. (c) avec le boîtier ouvert, vue du côté droit, avec les câbles de la source qui entrent vers la cellule d'électrolyse. 50
Figure 6.2 Courbe de polarisation I-V typique d'un électrolyseur 52
Figure 6.3 Courbe de polarisation I-V mesurée. La durée de la rampe de courant est de 60 secondes. 52
Figure 6.4 Regression linéaire des courbes de polarisation mesurées pour différentes durées de rampe de courant. 53
Figure 6.5 Flux d'hydrogène en fonction du courant lors d'une rampe de courant de 10 minutes. 54
Figure 6.6 Courbe de la tension aux bornes (en bleu) en fonction du temps en réponse à un échelon de courant (en rouge). On observe deux régimes transitoires à chaque variation de courant. Elles sont marquées d'une ligne pointillée afin de les mettre en évidence. 57
Figure 6.7 Étapes du traitement de signal. Le début de chaque cycle est identifié dans la Figure (a) par une ligne pointillée. Le signal est ensuite ramené sur un cycle afin de pouvoir comparer les cycles entre eux dans la Figure (b). Une légère variation d'un cycle à l'autre donne une apparence "nuage" de point" au signal. Finalement, la seconde partie du signal est tronquée dans la Figure (c) afin d'obtenir le signal cyclique. . . . 57

Figure 6.8 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 1$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures. 60
Figure 6.9 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 2$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures. 60
Figure 6.10 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 3$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures. 61
Figure 6.11 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A analysés lors de la diminution de courant, l'amplitude du signal est normalisé par le logarithme du courant. 62
Figure 6.12 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 1$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures. 62
Figure 6.13 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 2$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures. 63
Figure 6.14 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 3$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures. 63
Figure 6.15 Signal brut de la tension en fonction du temps et de la température pour un essai en régime transitoire ($I_{max} = 24$ A, $I_{min} = 0$ A). On remarque une augmentation irrégulière de la tension un peu après 400 s. 65

Figure 6.16 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de l'augmentation de courant avec $N = 2$. 66
Figure 6.17 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de l'augmentation de courant avec $N = 2$. 66
Figure 6.18 Signal utilisé pour la validation des résultats. Le courant de la source est en bleu et la tension aux bornes de l'électrolyseur est en rouge. . . 68
Figure 6.19 Comparaison des modèles avec les valeurs expérimentales mesurées. . 68
Figure 6.20 Erreur des modèles par rapport aux valeurs expérimentales mesurées. 70
Figure 6.21 Erreur relative des modèles par rapport aux valeurs expérimentales mesurées. Comme l'erreur relative est très grande dans la première région, elle n'a pas été incluse dans cette figure pour améliorer la visibilité dans les autres régions. 70
Figure 7.2 Fenêtre de sélection des paramètres pour le modèle par circuit équivalent. 74
Figure 7.3 Fenêtre de sélection des paramètres pour le modèle par schéma-bloc. . 75
Figure 7.4 Fenêtre de sélection des paramètres pour le bloc BOP. 78
Figure 7.5 Modèle d'exemple du bloc électrolyseur et BOP sur Simulink. 79
Figure A.1 Courbes de polarisation I-V pour des rampes de courant d'une durée de 10, 15, 30, 60, 120, 240 et 600 secondes. 95
Figure B.1 Signal brut de la tension en fonction du temps pour des échelons de courant de 5 à 45 A. 97
Figure C.1 Signal brut de la tension en fonction du temps pour des échelons de courant de 20 à 25 A. 98

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BC : Barium Cerate (cérate de baryum)
BCFZY : $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$
BOP : Balance Of Plant(équipement auxiliaire électrique et/ou mécanique)
BY : Barium Yttria (yttria de barium)
BZ : Barium zirconate (zirconate de baryum)
CE : Cellule d'Électrolyse
ECSSF : Enhanced Cross-flow split serpentine flow field
FC : Fuel Cell (Pile à combustible)
GDC : Gadolinium Doped Ceria (céria dopé au gadolinium)
GDL : Gas Diffusion Layer (couche de diffusion de gaz)
IREQ : Institut de recherche en électricité du Québec (ou Institut de recherche d'Hydro-Québec)
LCN : NiO dopé au Co et Li
LCP : CeO2 dopé au La et au Pr
LSCO4 : $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$
LSCF : $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$
LSGM : $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga0.8Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (oxide solide lanthane)
LSM : Lanthanum Strontium Manganite (manganite de lanthanum-strontium)
ou Laboratoire de Supraconductivité et Magnétisme (selon le contexte)
PAC : Pile À Combustible
PBI : Polybenzimidazole
PEM : Proton Exchange Membrane (Membrane à échange de proton)
SC : Semiconducteur
SDC : Samarium Doped Ceria (céria dopé au samarium)
SFM : $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$
slm : standard litre per minute (litres standards par minute)
SMES : Superconducting Magnetic Energy Storage (stockage d'énergie magnétique supraconductrice)
SOEC : Solid Oxide Electrolyser Cell (électrolyseur à oxyde solide)
SOFC : Solid Oxide Fuel Cell (pile à combustible à oxyde solide)
SPS : Specialised Power System
STO : $SrTiO_3$
TPB : Three-Phase Boundary (surface de contact triple-phase)
YSZ : Yttria Stabilized Zirconia (zirconia stabilisé à l'yttria)

LISTE DES VARIABLES ET SYMBOLES

A : Pente de l'équation de Tafel [V]
c : Pente de la relation linéaire de la compressibilité [Pa^{-1}]
C_i : Capacité d'une paire RC [F]
E : Tension de la source [V]
E_a : Énergie d'activation [J]
E_C : Niveau d'énergie de la bande de conduction [J]
E_F : Niveau de Fermi [J]
E_G : Énergie de gap [J]
E_{oc} : Tension à circuit ouvert [V]
E_r : Énergie de réaction [J]
E_V : Niveau d'énergie de la bande de valence [J]
f : Flux de gaz [ml/s]
ΔG : Variation d'énergie libre de Gibbs [J]
ΔH : Variation d'enthalpie [J]
i_{el} : courant circulant dans la CE [A]
i_{fc} : courant circulant dans la PAC [A]
i_0 : cpiramt d'échange [A]
I : Courant [A]
I_0 : Valeur initiale du courant [A]
I' : Valeur finale du courant [A]
ΔI : Variation de courant [A]
k : Constante de vitesse de la réaction (unités dépendent de la réaction)
k_B : Constante de Boltzmann [J/K]
n : Quantité [mol]
N : Nombre de paire RC du modèle [ ]
N_c : Nombre de cellules [ ]
P : Pression [Pa]
P_{ch} : Puissance chimique [W]
P_e : Puissance électrique [W]
P_f : Puissance du compresseur [W]
q : Charge élémentaire de l'électron [C]
R : Constante des gaz parfaits [J/(K mol)]
R_{int} : Résistance interne [Ω]
R_i : Résistance d'une paire RC [Ω]
R_{tot} : Résistance totale [Ω]
ΔS : Variation d'entropie [J/K]
s : Variable de travail du domaine de Laplace [1/s]
t : Temps [s]
T : Température [K]
V : Tension aux bornes de l'électrolyseur [V]
Vol : Volume [ml]
V_0 : Potentiel à courant nul [V]
V_H : Tension de réaction [V]
W : Travail de sortie (d'un SC) [J]
W_{ch} : Énergie chimique [J]
W_e : Travail électrique [J]
Z : Facteur de compression []
γ : Indice adiabatique []
η_E : Rendement de l'électrolyse [ ]
η_{PAC} : Rendement d'une PAC [ ]
ρ_n : Densité molaire [mol/ml]
τ : Temps de réponse [s]
ϕ_m : Affinité électronique (d'un métal) [J/C]
χ : Affinité électronique (d'un SC) [J/C]

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Mesures de rampes de courant	94
Annexe B	Mesures d'échelons de courant 5 à 45 A	96
Annexe C	Mesures d'échelons de courant 20 à 25 A	98

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Problématique

Il est maintenant évident que la Terre ne peut pas soutenir notre rythme de consommation actuel. La pollution, en particulier les émissions de gaz à effets de serre, modifient dramatiquement les habitats naturels de notre planète. Selon le rapport du GIEC de 2022 [2], le CO_2 issu de la combustion d'énergies fossiles représente environ 65% de la production humaine de gaz à effet de serre. Plus précisément, en 2018, 44,8% des émissions de gaz à effet de serre étaient associées au domaine du transport [3]. Si la tendance se maintient, la température pourrait augmenter de 3 à 4°C par rapport à 1900, rendant la Terre inhospitalière à la vie telle qu'on la connaît. Une telle augmentation démarrerait une série de réactions en chaîne qu'il est presque impossible de freiner. Il est donc important d'agir maintenant. Heureusement, le même rapport prévoit un potentiel retour à la normale si des actions concrètes sont prises. La température pourrait se stabiliser, voire même redescendre à des valeurs comparables à l'époque pré-industrielle. En 2019, plus de la moitié des émissions de gaz à effet de serre du Canada provenaient du domaine du transport, de la production d'électricité et du chauffage [4]. Il est donc primordial de développer et de mettre en place des technologies permettant de réduire notre dépendance aux énergies fossiles dans ces domaines en particulier.

L'hydrogène vert, produit par l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité de source renouvelable, est une avenue prometteuse pour faire face à ce défi. L'électrolyse a beaucoup évoluée depuis sa définition formelle par Michael Faraday en 1834. À l'origine, cette technique d'électrochimie était principalement utilisée pour synthétiser des éléments purs à partir de sels ou d'oxydes. Le développement du tableau périodique moderne a été en grande partie mené grâce à cette méthode d'isolation des éléments. Elle a par la suite été développée afin d'améliorer son rendement, sa flexibilité d'opération et sa durabilité. Maintenant, elle pourrait devenir une actrice principale dans la décarbonisation des transports lourds et des communautés éloignées ainsi que dans la production d'hydrogène pour l'industrie chimique tout en jouant le rôle de charge intelligente (charge variable s'adaptant à l'offre et à la demande du réseau) pour le réseau électrique. Cette technologie est particulièrement intéressante au Québec, où il est possible de générer de grandes quantités d'électricité verte par l'hydroélectricité et où l'eau douce est disponible en abondance.

Afin d'intégrer la production d'hydrogène comme charge intelligente dans un réseau électrique comme celui d'Hydro-Québec, il est nécessaire de pouvoir prévoir son comportement. L'utili-

sation d'électrolyseur comme charge intelligente implique que la puissance qui lui est fournie varie dans le temps. Un modèle d'électrolyseur en régime transitoire doit donc être développé pour simuler sa réponse à une puissance variable. Ce mémoire présente une étude du rôle que peut jouer l'hydrogène au Québec et de l'état de l'art des technologies d'électrolyse et de pile à combustible (PAC). Ensuite, le développement de deux modèles d'électrolyseur sont présentés, leurs méthodes de caractérisation sont décrites et leurs résultats sont comparés à des mesures expérimentales.

1.2 Objectifs de recherche

L'objectif principal de ce mémoire est de *concevoir une modélisation et une méthode de caractérisation un électrolyseur en régime transitoire en vue de l'intégrer comme charge intelligente à un réseau de puissance*. Cela représentera un premier pas pour intégrer des électrolyseurs dans des réseaux de puissance comme celui d'Hydro-Québec. Afin d'atteindre cet objectif principal, on établit les objectifs secondaires suivants :

1. Expliciter le rôle que pourrait jouer l'hydrogène dans la décarbonisation du Québec
2. Déterminer quel type d'électrolyseur est le mieux adapté comme charge intelligente dans un réseau de puissance
3. Déterminer quelle méthode de modélisation est adaptée aux besoins de simulation
4. Développer un modèle numérique d'électrolyseur en régime transitoire
5. Développer une méthodologie de caractérisation simple

1.3 Plan du mémoire

Le corps de ce travail est présenté en six chapitres, allant d'une analyse de l'état de l'art et du contexte jusqu'à une application concrète de modélisation et de simulation d'électrolyseur.

Le premier chapitre s'intéresse au rôle que peut jouer l'hydrogène dans la décarbonisation au Québec et ailleurs dans le monde. Les enjeux de transport et de stockage y sont présentés, ainsi que ses usages, comme vecteur énergétique, comme charge intelligente et comme stabilisateur de réseau.

Dans le deuxième chapitre, le fonctionnement général des électrolyseurs et des PAC est détaillé. Les différents paramètres à optimiser pour améliorer leurs performances, leur durabilité et leur prix sont aussi présentés. Ensuite, les types de cellules (identifiées par leur électrolyte) et leurs avantages et désavantages respectifs sont décrits. De plus, plusieurs méthodes

de modélisation sont exposées. Une analyse des avantages et désavantages des modèles est faite, et le choix d'une méthode adaptée aux besoins du projet est présentée.

Un modèle d'électrolyseur par circuit équivalent est présenté dans le troisième chapitre. La réponse théorique du circuit électrique en régime stationnaire et en régime transitoire est développée.

Le quatrième chapitre présente le développement d'un modèle par schéma-bloc, adapté à partir d'un modèle de pile à combustible existant. La méthode de caractérisation du modèle y est développée.

Le cinquième chapitre décrit le montage expérimental mis en place dans le laboratoire de supraconductivité et magnétisme (LSM) ainsi que la méthode de caractérisation du modèle par circuit équivalent. Les résultats obtenus sont analysés et comparés ont valeurs prédites par les deux modèles.

Finalement, le sixième chapitre présente l'intégration des modèles au logiciel de simulation Simulink. L'interface usager ainsi qu'un code de test y sont détaillés.

CHAPITRE 2 RÔLE DE L'HYDROGÈNE

2.1 Hydrogène vert : définition et usages

L'hydrogène est un gaz à usages multiples qui peut être produit de nombreuses façons. En 2019, la production globale d'hydrogène pur s'élevait à 75 Mt [5]. On parle d'hydrogène gris quand il provient de reformage de gaz naturel ou d'autres hydrocarbures, un procédé par lequel l'hydrogène est extrait du méthane, de produits pétroliers ou de charbon à haute température, libérant du dioxyde et du monoxyde de carbone dans l'atmosphère. L'utilisation d'hydrogène gris a une importante empreinte environnementale, car des gaz à effet de serre sont libérés pendant le reformage. En pratique, 10 à 19 fois plus de CO_2 que d'hydrogène est produit (en terme de masse) [6]. Si la même technique est utilisée, mais que le gaz carbonique est capté, on utilise alors plutôt l'appellation d'hydrogène bleu. La capture d'hydrogène peut réduire les émissions de gaz carbonique de 90% [6]. Seulement 0.5 Mt par an d'hydrogène est produit avec capture [6]. Actuellement, environ 95% de l'hydrogène produit aux États-Unis provient du reformage [7, 8]. Le coût de cette méthode est fortement lié au prix du gaz naturel. En occident, environ 53% des coûts de production sont associés à l'acquisition du gaz naturel [1]. En Europe, si l'hydrogène est produit sans captation de gaz carbonique, le gaz naturel représente 70% des coûts de production. L'hydrogène est aussi produit comme sous-produit de plusieurs réactions chimiques.

L'hydrogène vert, quand à lui, provient de l'électrolyse de l'eau utilisant des sources d'énergie renouvelable. Moins de 0,1% de l'hydrogène pur provient de la production dédiée d'hydrogène par électrolyse ; environ 2% est un sous-produit issu de l'électrolyse pour la production de chlore ou de soude caustique [6]. L'électrolyse est un procédé énergivore qui nécessite l'accès à de l'eau douce. Il faut environ 9 L d'eau pour produire 1 kg d'hydrogène. Il est donc essentiel d'avoir accès à une grande quantité d'énergie renouvelable et d'eau avant de pouvoir l'intégrer à un réseau électrique. Ce type d'hydrogène permet de décarboner des milieux qui ont besoin d'hydrogène, comme l'industrie chimique. Il rend aussi possible d'utiliser l'hydrogène comme un vecteur énergétique non polluant, dans le domaine du transport ou pour les régions éloignées. Il existe plusieurs technologies permettant de faire l'électrolyse. Celles-ci sont couvertes dans la section 3.1. Si on considère un rendement de 70% lors de l'électrolyse, cela prendrait 12 900 000 TJ/an pour produire les 75 Mt d'hydrogène produits annuellement. Cela représente 2,32% de la consommation énergétique annuelle mondiale, ou 18.5% de l'énergie renouvelable consommée globalement [9].

2.1.1 L'hydrogène comme réactif chimique

La majorité de l'hydrogène produit est utilisé comme réactif chimique. En 2018, la quasi-totalité de l'hydrogène a été utilisé par le secteur chimique, soit 38,2 Mt d'hydrogène pour le raffinage pétrolier et 31,5 Mt pour la production d'ammoniac [1]. En 2020, on parle de 37,18 Mt pour le raffinage pétrolier et environ 41 Mt pour la production d'ammoniac et de méthanol [10]. Ces deux secteurs totalisent plus de 94% de la consommation globale d'hydrogène pur. La transition énergétique diminuera probablement la quantité d'hydrogène nécessaire pour le raffinage pétrolier, mais la production d'ammoniac, utilisé comme réfrigérant et dans la synthèse de composés chimiques comme l'engrais, ne devrait pas diminuer dans les prochaines années. La tendance montre une croissance soutenue de la consommation d'hydrogène, tel que présenté à la Figure 2.1.

Comme il existe déjà une demande qui dépasse grandement la production d'hydrogène vert, la priorité devrait présentement être l'amélioration des méthodes de production d'hydrogène. Le transport, le stockage et le reste des technologies qui entourent la production devraient aussi être priorisés. Les technologies qui consomment l'hydrogène, même si elles auront certainement un rôle à jouer, ne pourront pas le remplir si la production n'est pas préalablement bien développée. De la même façon, le développement de la production d'énergie renouvelable est un pré-requis pour l'installation d'infrastructure d'électrolyse.

2.1.2 L'hydrogène comme vecteur énergétique

L'hydrogène est un gaz réactif à haute densité énergétique (environ 120 MJ/kg). Lors de son oxydation (que ce soit une combustion ou dans une pile à combustible), l'hydrogène se combine avec de l'oxygène pour former de l'eau en libérant de l'énergie. Cette réaction ne génère aucun gaz à effet de serre directement. Par conséquent, s'il s'agit d'hydrogène vert, nous avons en main une source d'énergie propre qui peut être utile pour décarboner nos industries et nos moyens de transports. Cependant, la combustion d'hydrogène a lieu à très haute température (de l'ordre de 2000 à 2600°C). À ces températures, l'azote de l'air peut former des nitrates NO_x, qui causent des pluies acides et du smog.

L'hydrogène a une excellente densité énergétique massique de 120 MJ/kg. Il s'agit de presque trois fois la densité de l'essence, soit 46,08 MJ/kg. Cependant, comme l'hydrogène est un gaz, à pression et température ambiantes„ sa densité énergétique volumique est faible. Elle est de 8 MJ/L pour l'hydrogène liquide et d'encore moins pour l'hydrogène sous-pression. C'est une valeur environ quatre fois plus faible que pour l'essence, à 32 MJ/L. Pour conserver l'hydrogène sous-pression, il faut utiliser des réservoirs cylindriques ou sphériques qui ajoutent du

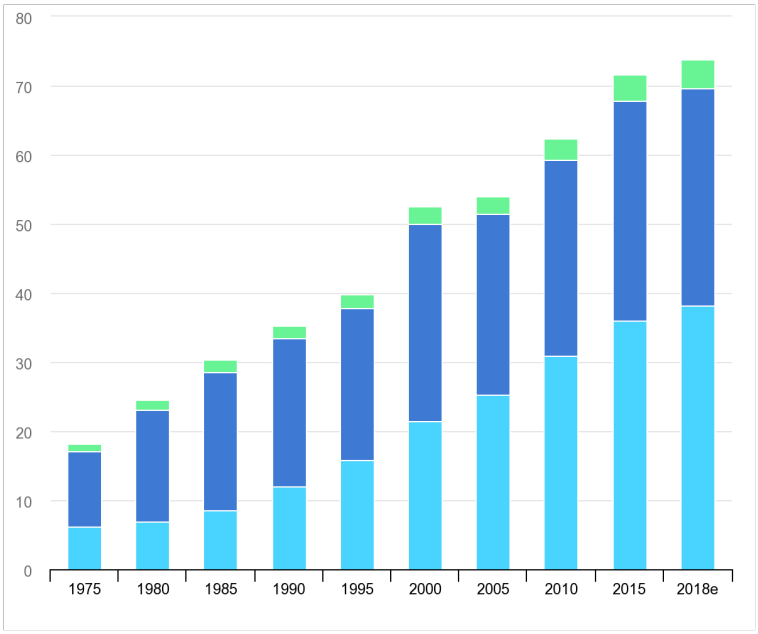


FIGURE 2.1 Demande globale en hydrogène de 1975 à 2018 [1]. En turquoise, la demande dans le secteur des raffineries ; en bleu, la demande en ammoniac et en vert les autres demandes. On remarque une augmentation constante de la demande en hydrogène. Les raffineries et l'ammoniac représentent la quasi-totalité de la demande actuelle.

poids du système. Plus la pression est élevée, plus le réservoir doit être résistant et plus il est lourd. Similairement, l'hydrogène liquide doit être isolé thermiquement et parfois être refroidi afin de rester à l'état liquide. Cela ajoute aussi de la masse et, dans le cas où un système de refroidissement est nécessaire, une dépense en énergétique supplémentaire. Finalement, la pressurisation ou la cryogénisation nécessaire pour stocker l'hydrogène demande aussi de l'énergie, ce qui diminue le rendement total effectif de la conversion.

Stockage de l'hydrogène

Afin de faire face aux défis énumérés ci-dessus, l'hydrogène doit être stocké intelligemment. Heureusement, il peut être stocké sous plusieurs formes, en fonction des besoins [11]. Les formes de stockage les plus connues sont les bonbonnes, dans lesquelles l'hydrogène est sous pression à l'état gazeux, et les réservoirs d'hydrogène liquide. Il est aussi possible de fixer l'hydrogène par adsorption dans des solides ou de le fixer chimiquement à une molécule.

L'hydrogène est le plus souvent stocké sous forme gazeuse à haute pression. La pression utilisée varie typiquement de 350 à 700 bar. On atteint une densité énergétique de 2,76 MJ/L à 350 bar et de 4,56 MJ/L à 700 bar [12]. Comme la pression est très élevée, la loi des gaz parfaits ne tient plus et le rapport entre la pression et la quantité de molécules (donc l'énergie stockée) diminue alors que la pression augmente. On atteint ainsi une limite où il n'est pas intéressant

de comprimer davantage l'hydrogène. À 700 bar, la densité énergétique de l'hydrogène est plus grande que celle des batteries lithium-ion [6]. Plus l'hydrogène est comprimé, plus il est dense. Cependant, l'augmentation de la pression demande un investissement énergétique et une bonbonne plus résistante. Comprimer l'hydrogène à 700 bar demande approximativement 21,6 MJ par kg d'hydrogène [12].

L'hydrogène liquide est beaucoup plus dense que l'hydrogène gazeux. Il s'agit de la forme d'hydrogène pur la plus dense. Cependant, la liquéfaction représente un coût d'infrastructure et un coût énergétique important. Une usine de liquéfaction d'hydrogène coûterait de 50 à 800 millions de $ américains pour une capacité alant de 6 000 à 200 000 kg par jour, respectivement [13]. L'hydrogène doit être refroidit à 20 K pour atteindre l'état liquide. Ce procédé nécessite plusieurs étapes, soit une compression, un refroidissement partiel à 80 K, puis une expansion endothermique qui termine le refroidissement. L'énergie minimale nécessaire pour refroidir de l'hydrogène (à une pression initiale de 20 bar) est de 10,37 MJ/kg. Cependant, les liquéfacteurs industriels ont présentement un coût énergétique de 36 à 62 MJ/kg [13]. Cela représente une perte d'efficacité énorme quand on le compare avec la densité énergétique de l'hydrogène de 46,08 MJ/kg. Heureusement, les procédés actuels sont loin du rendement théorique maximal. On peut donc espérer que la technologie va s'améliorer dans le futur, car certains secteurs auront besoin d'hydrogène liquide. Il est aussi possible de valoriser la basse température de l'hydrogène liquide. En particulier, une synergie câble supraconducteur-hydrogène liquide permettrait le transport de hautes densités d'énergie électrique pour les centres urbains ou le transport aérien.

Afin de limiter les dépenses énergétiques associées avec la mise sous haute pression ou la liquéfaction de l'hydrogène, certaines recherches se penchent sur des moyens de stocker l'hydrogène à basse pression. Un tel réservoir nécessite un très grand volume, car la densité de l'hydrogène est extrêmement faible. Une solution envisagée est d'utiliser des cavernes de sel pour emmagasiner l'hydrogène [14]. La caverne doit être fabriquée en injectant de l'eau, dissolvant ainsi le sel. Les propriétés visco-élastiques du sel gemme assurent l'étanchéité du réservoir ainsi formé. L'efficacité (le rapport de l'hydrogène qui récupéré sur l'hydrogène emmagasiné) des cavernes de sel est d'environ 98% [6]. On peut ensuite disposer de la solution de sel de façon à libérer une caverne de 10 000 à plus de 1 000 000 de m^3 pouvant contenir du gaz à plus de 20 MPa [14]. De tels systèmes de stockage sont déjà en opération aux États-Unis, au Royaume-Uni et en Allemagne. La plus vieille caverne utilisée pour stocker de l'hydrogène a été construite à Tesside au Royaume-Uni en 1971-72 [15]. Elle est toujours en opération. En plus de la caverne, un système de valve de contrôle et un déshumidificateur sont nécessaires. En effet, la caverne est humide et il faut donc filtrer la vapeur d'eau de l'hydrogène à la sortie. Cependant, la légèreté de l'hydrogène et sa haute réactivité rendent difficile de stocker

l'hydrogène de cette façon [16]. En particulier, des bactéries peuvent altérer la pureté du gaz. D'autres milieux de stockage géologiques, comme les anciens réservoirs de pétrole ou de gaz naturel ou les aquifères sont aussi envisagés [6], bien qu'ils sont plus plus propices aux fuites que les cavernes de sel.

L'hydrogène peut être stocké par adsorption dans les solides. Un lien de Van der Waals se forme entre la matrice du solide et l'hydrogène. Comme le lien est faible, l'énergie d'activation du cycle d'adsorption/desorption est faible. L'énergie à investir pour fixer ou libérer l'hydrogène est donc minimale. Cependant, cette technologie est limitée par sa densité et par la faible force qui fixe l'hydrogène à la matrice [17]. Le ratio entre la masse d'hydrogène stocké et la masse de la bonbonne vide peut être aussi bas que 2 à 3% [18].

Dans les méthodes de stockage chimique de l'hydrogène, celui-ci est fixé à une molécule qui possède un état stable avec et sans l'hydrogène additionnel comme le borane (NH_3BH_3), l'alane (AlH_3) ou l'ammoniac (NH_3). Une variation de température ou l'ajout d'un catalyseur permet de libérer l'hydrogène de la molécule. Environ 7 à 18% de l'énergie emmagasinée dans l'hydrogène doit être investie pour le convertir en ammoniac puis pour convertir l'ammoniac en hydrogène [6]. Ces technologies visent un ratio de 7 à 8% d'hydrogène (massique) [19]. Cependant, fixer l'hydrogène à la molécule peut être complexe, ce qui augmente le coût de l'hydrogène stocké de cette façon [20]. De plus, le processus de fixation de l'hydrogène est trop complexe pour être mené à une station de remplissage. Cette méthode de stockage a le potentiel d'augmenter grandement la densité de stockage. Il s'agit encore d'une technologie en développement et l'impossibilité de simplement recharger son réservoir d'hydrogène en fait une technologie de stockage peu intéressante pour la distribution. Elle peut cependant être utilisée lors du transport.

Transport de l'hydrogène

L'hydrogène vert doit être acheminé de son lieu de production à son lieu de consommation. Pour ce faire, différents moyens de transports sont envisagés, comme les pipelines, les camions et le transport via un porteur chimique. L'hydrogène peut être transporté sous forme pure ou mélangé avec du gaz naturel. L'ajout d'hydrogène vert dans le réseau de gaz naturel permet de diminuer les émissions associées à la combustion du gaz naturel et de simplifier la transition vers l'hydrogène. De nombreuses infrastructures devront être modifiées, remplacées ou ajoutées afin de permettre cette transition. L'utilisation d'une infrastructure déjà établie rend la tâche moins complexe, bien qu'elle puisse nécessiter certaines adaptations.

Le transport de gaz par pipeline est l'option la moins coûteuse pour des distances de moins de 1 500 km [6]. Pour le transport sur de plus longues distances, le stockage chimique dans

l'ammoniac ou un composé organique liquide est plus rentable [6]. Les pipelines sont une technologie mature. Il existe déjà des pipelines transportant de l'hydrogène aux États-Unis, en Belgique et en Allemagne. Il s'agit d'une technologie simple et efficace, ce qui limite ses coût d'opération. L'espérance de vie d'un pipeline d'hydrogène est de 40 à 80 ans [6]. Il existe aussi déjà des pipelines pour l'ammoniac. De plus, la construction de pipelines pour l'ammoniac serait moins cher que celle de pipelines pour le transport d'hydrogène [6].

Une autre option de transport à longue distance est l'utilisation de navires de charge. L'hydrogène serait alors liquéfié ou stocké chimiquement. Il n'y a pas de navire adapté au transport d'hydrogène pur actuellement. Des bateaux transportant de l'ammoniac existent déjà. Finalement, des bateaux utilisés présentement pour le transport de pétrole pourraient convertis pour contenir des composés organiques liquides, porteurs d'hydrogène. Dans tous les cas, ils pourraient être alimentés à même l'hydrogène qu'ils transportent. Pour le transport d'hydrogène pur, les bateaux devraient ensuite retourner vide, ce qui représente une perte nette. Pour certaines méthodes de stockage chimique, comme les composés organiques liquides, le bateau devrait rapporter le composé porteur (vidé de son hydrogène). Il s'agit d'une méthode de transport longue distance plus flexible, mais plus coûteuse et dont la logistique est plus complexe.

Pour le transport à courte distance, des camions peuvent transporter l'hydrogène dans des réservoirs sous forme liquide ou gazeux. Pour l'hydrogène gazeux, la pression dans les réservoirs peut varier entre 200 et 500 bar. Il serait possible de transporter 1100 kg de H_2 dans les réservoirs d'un camion [6]. Cependant,en pratique, les réglementations sur la pression et la taille du réservoir limitent souvent leur capacité. Il s'agit du moyen de transport favorisé pour les trajets de moins de 300 km [6]. Pour de plus longues distances, l'hydrogène est liquéfié ou stocké chimiquement. Dans réseaux de distribution de gaz, similaire à celui qui est mis en place pour le gaz naturel, pourraient aussi être convertis ou construit pour le transport d'hydrogène sur de courtes distances.

2.1.3 Domaine du transport

Un des avantages majeurs de l'hydrogène quand on le compare aux batteries est sa vitesse de recharge. Par exemple, une voiture électrique prend 8 à 10 heures pour se recharger pleinement avec une borne de recharge de deuxième génération (230 V et 16 à 32 A) [21, 22]. Des bornes spécialisées utilisant des plus grandes tensions et courants peuvent réduire le temps de recharge, mais il est rarement inférieur à une heure. Les voitures à hydrogène, quant à elles, se rechargent environ aussi rapidement que les voitures à essence, c'est-à-dire en quelques minutes. Cela rend le voyage plus agréable sur des plus longues distances qui

dépassent la distance d'autonomie du véhicule. De plus, l'hydrogène (liquide ou sous haute pression) a une plus grande densité énergétique que les piles lithium-ion. Cela permet une plus grande autonomie. Les piles à combustible (PAC), qui font la conversion de l'hydrogène en électricité et sont nécessaire au fonctionnement des voitures électriques à hydrogène, ont aussi une moins grande empreinte écologique que les batteries, car les matériaux qui les composent sont moins polluants à extraire. Il est très probable qu'il faudra utiliser des voitures électriques et des voitures à hydrogène pour remplacer les véhicules à essence à terme. De plus, il ne sera pas aussi simple que de remplacer toutes les voitures à essence par le même nombre de véhicules électriques ou à l'hydrogène. La micromobilité, définie comme la capacité à se mouvoir par les moyens les plus minimalistes par Horace Dediu [23], de même que le transport collectif seront aussi nécessaires pour diminuer l'impact environnemental du transport. Cela implique une réforme de nos moyens de transport en ville et en banlieue ainsi que de notre conception du transport en général.

Certains domaines du transport comme le transport maritime lourd et l'aviation peuvent difficilement être électrifiés par des batteries. En effet, les avions ont besoin d'une haute densité énergétique, car le poids est un enjeu majeur pour le transport aérien. La densité énergétique des batteries n'est pas suffisante pour cette application. Similairement, les navires de charge ont besoin d'une énorme quantité d'énergie pour faire leurs traversées et il n'est pas raisonnable de construire des batteries assez grosses pour la tâche. Les flottes marchandes de navires de charge pourraient être adaptées pour utiliser de l'hydrogène ou un porteur d'hydrogène (stockage chimique), tel que discuté dans la section 2.1.2. Pour ce qui est du domaine de l'aviation, l'utilisation de combustibles synthétiques carbo-neutres (ou moins polluants que le kérosène utilisé actuellement) permettrait de réduire l'impact environnemental des vols. La production de ces combustibles est présentement 4 à 6 fois plus coûteuse que le kérosène, mais on prévoit qu'elle soit seulement 1,5 à 2 fois plus coûteuse à plus long terme [6]. L'utilisation d'hydrogène liquide et de moteurs supraconducteurs pourrait être une avenue intéressante dans le futur, mais plus de recherche devra être faite sur le sujet avant de pouvoir réellement considérer cette option. Le poids des PAC est présentement le facteur limitant. À court terme, la combustion directe de l'hydrogène est une avenue plus viable économiquement et technologiquement [24].

2.2 Contexte énergétique

Ce mémoire de maîtrise s'inscrit dans le contexte de la transition énergétique du Québec. Il est important de se demander comment l'hydrogène pourrait participer à ce virage vert. Cette section s'intéresse au contexte énergétique du Québec afin de vérifier si on y trouve

bien les conditions nécessaires à la production d'hydrogène ainsi qu'aux autres régions du monde qui pourrait bénéficier de la production ou de l'importation d'hydrogène.

2.2.1 Au Québec

Le Québec est un grand producteur d'électricité verte. La province est un leader en matière d'hydroélectricité depuis des décennies. De plus, Hydro-Québec a annoncé que l'énergie solaire et éolienne s'y ajouteront dans les prochaines années dans leur plan stratégique de développement [3]. La société d'état produit annuellement presque 720 000 TJ par année, dont la majorité provient de l'hydroélectricité. Les barrages hydroélectriques québécois cumulent plus de 41 GW de puissance, profitant du volume de lacs et rivières important de la province [25]. D'autres projets sont en construction, comme le complexe de la Romaine, d'une puissance installée de 1 550 MW [26]. Hydro-Québec estime à plus de 360 000 TJ par an la puissance d'électricité propre et renouvelable additionnelle qui sera requise pour atteindre la carboneutralité en 2050 [27].

En comparaison, Hydro-Québec possède seulement 542 MW de production à base d'énergie fossile installée, dont seulement 131 MW qui fonctionnent en permanence pour fournir en électricité des régions éloignées [28]. Le reste des installations est utilisé uniquement l'hiver, en période de pointes de consommation. Même si du pétrole et du gaz naturel sont raffinés en faible quantité au Québec, aucune extraction n'a lieu sur le territoire de la province [29]. La haute capacité de production électrique renouvelable du Québec en fait un endroit particulier où il est possible d'établir des industries énergivores en limitant leur empreinte environnementale énergétique. On le voit par exemple avec l'industrie de l'aluminium, qui est bien installée au Québec.

Malheureusement, il n'y a pas vraiment de cavernes de sel au Québec [30]. Il faudra donc trouver d'autres moyens de stockage pour l'hydrogène que le stockage géologique.

Le Québec a les ressources énergétiques nécessaires pour approvisionner en électricité de source renouvelable une production importante d'hydrogène verte. De plus, l'ajout d'électrolyseurs comme charges intelligentes permettrait d'améliorer l'efficacité de notre réseau en limitant les pertes et d'augmenter la quantité d'énergies renouvelables intermittentes, comme le solaire ou l'éolien.

2.2.2 À l'international

La Californie est un leader en matière d'énergies renouvelables. Sa production électrique provient de sources renouvelables à 42,75%, dont 15,43% de solaire, 11,22% d'hydroélectricité

et 7,18% d'éolien [31]. Considérant la densité de population de la Californie et sa production totale de 718 000 TJ par année, cette proportion d'énergies renouvelables est impressionnante. Les énergies renouvelables ont normalement besoin d'une plus grande superficie pour fournir la même puissance [32]. En particulier, l'hydroélectricité, les biocarburants et l'éolien ont besoin de surfaces 10 à 100 fois supérieures que les paneaux photovoltaïques ou les centrales thermiques pour fournir la même puissance. Un autre défaut des énergies renouvelables est qu'elles sont intermittentes. Elles ne peuvent pas fournir à elles-seules un débit de puissance qui s'adapte à la demande du réseau. L'utilisation des centrales thermiques au gaz et l'importation d'énergie permet actuellement à la Californie d'assurer une sécurité de service aux usagers du réseau. Cependant, augmenter la proportion d'énergies renouvelables réduit la capacité de contrôle du réseau électrique, car n'est plus possible d'augmenter la puissance fournie par les centrales thermiques. De plus, quand les états voisins qui vendent de l'électricité à la Californie feront aussi la transition vers les énergies renouvelables, il leur sera plus difficile d'aider la Californie à fournir l'électricité demandée. L'hydrogène pourrait participer à régler ce problème. La section 2.3 présente quelques pistes de solutions.

Plusieurs pays Europe ont mis sur pied des stratégie dans lesquels l'hydrogène joue un rôle important. Notamment, l'Autriche, la Belgique, la France, l'Allemagne, les Pays-Bas, le Royaume-Uni et l'Union européenne ont présenté des plans stratégiques [6]. L'Allemagne a investi 1,4 milliard d'euros dans le développement de stations de recharge à hydrogène ; le Royaume-Uni, quant à lui, investit 20 millions de livres sterling dans la production et le stockage d'hydrogène [6]. Il s'agit d'un mouvement d'ampleur internationale.

Au Mali, un puit d'hydrogène naturel a été découvert dans le village de Bourakébougou. Le puit, initialement creusé pour de l'eau, suscite de l'intérêt depuis 2018. L'extraction a déjà débuté et une section du village est présentement fourni en électricité grâce à la production d'hydrogène. Certains experts croient qu'il s'agit d'une source continue d'hydrogène naturel, faisant partie du cycle normal de l'hydrogène [33, 34]. Cependant, ce type d'exploitation est encore mal connu. Il est donc possible qu'il s'agisse plutôt d'un réservoir d'hydrogène fossile et non d'une source renouvelable. Dans tous les cas, une source supplémentaire d'hydrogène (temporaire ou non) pourra certainement accélérer la transition énergétique et l'intégration de l'hydrogène aux différentes industries.

2.3 Dans un réseau à consommation variable

Les énergies renouvelables ne peuvent pas fournir de l'énergie sur demande aussi facilement que les énergies fossiles. L'augmentation de la fraction d'énergie renouvelables doit donc être accompagnée de méthodes pour ajuster la consommation à la production (charges intelli-

gentes) ou pour emmagasiner de l'énergie et donc ajuster l'offre énergétique à la consommation [15].

2.3.1 L'électrolyse de l'eau comme charge intelligente

Plusieurs études se penchent sur la gestion de l'offre et de la demande énergétique [35–40]. Certaines études portent sur le contrôle de systèmes [36,37] ou sur des algorithmes permettant de faire une bonne gestion de la consommation [35]. D'autres articles s'intéressent plutôt à des charges intelligentes spécifiques, qui accumulent de l'énergie hors des heures de pointe, comme les chauffe-eau et le chauffage [38] et les véhicules électriques légers [40] et lourds [39]. Les caractéristiques marquantes des charges intelligentes sont leur grande demande énergétique et leur flexibilité de consommation. En d'autres termes, leur consommation est variable et peut être contrôlée pour s'adapter à la production. Souvent, elles sont un réservoir d'énergie (électrique pour les batteries de voiture et thermique pour les chauffe-eau). Elles accumulent donc de l'énergie et permettent d'ajuster la consommation à la production. Les centres d'électrolyse d'eau pourrait aussi être une charge intelligente [16]. Des électrolyseurs de haute puissance ayant un bon rendement et une bonne durabilité seraient adaptés à cette application.

2.3.2 Ensemble PAC-Électrolyseur comme moyen de stockage d'énergie

Quand la proportion d'énergie renouvelable intermittente devient très élevée, il n'est pas suffisant d'augmenter la production énergétique et d'intégrer des charges intelligentes pour consommer la surproduction temporaire. L'énergie doit alors être accumulée en vue d'être réinjectée dans le réseau électrique [41].

Il existe plusieurs technologies permettant l'accumulation d'énergie. Elles sont caractérisées par leur capacité énergétique, leur temps de réponse, leur puissance maximale, leur rendement énergétique et leur coût d'installation. Le Tableau 2.1 présente sommairement quelques technologies d'intérêt.

Les supercondensateurs et les SMES ne sont pas adaptés à la stabilisation d'un réseau de grande taille comme celui d'une ville. Ils sont plutôt adaptés à des contextes où la perte de courant, même pendant une très courte période de temps, peut avoir des effets catastrophiques, comme un centre de recherche, un super-ordinateur ou un serveur informatique d'importance majeure. Les roues d'inertie ne sont pas intéressante pour ce genre d'applications non plus, car elles perdent d'elles-même une grande quantité d'énergie par friction. De plus, elle seraient trop coûteuse pour la capacité nécessaire.

TABLEAU 2.1 Présentation de technologies de stockage d'énergie : batteries, hydrogène, supercondensateurs, stockage d'énergie magnétique supraconductrice (SMES : superconducting magnetic energy storage), roue d'inertie et eau pompée

Nom	**Capacité énergétique**	**Pertes énergétiques**	**Coût**	**Temps de réponse**
Batteries	Grande	3-30% [42]	$\propto$ Capacité [42] (150-4000$/kWh)	Rapide (s) [42]
Hydrogène	Très grande	$\approx$ 50% (voir section 3)	$\propto$ Puissance (voir section 3)	Moyen à rapide
Eau pompée	Très grande [43]	20-30% [43, 44]	-	Lent (min.) [43]
Super-condensateurs	Faible	5-10% [43]	-	Extrêmement rapide
SMES	Faible	<5% [43]	-	Extrêmement rapide
Roue d'inertie	Grande	20-50% en 2h [45]	50000€/kWh [45]	Rapide (s) [43]

Le stockage par eau pompée est déjà très utilisée aux États-Unis. On y trouve 40 installations, avec une capacité totale de plus de 20 GW [44]. Il s'agit d'une technologie intéressante. Cependant, il est nécessaire d'avoir accès à de grands volumes d'eau et à une élévation naturelle pour installer ces stations.

Les batteries électriques sont une alternative intéressante, mais coûteuse quand on considère la capacité énergétique nécessaire. Il est donc peut-être plus intéressant d'utiliser les batteries de véhicules électriques. Cela leur donnerait une seconde utilité. Mehrasa et al. ont développé un modèle qui utilise les batteries de voitures comme accumulateur d'énergie pour le réseau électrique tout en prenant en compte l'usure supplémentaire des batteries [46].

Finalement, un ensemble PAC-électrolyseur pourrait aussi être utilisé. Le système est composé d'un électrolyseur, d'une PAC et d'un réservoir d'hydrogène. Parmi ces composantes, la PAC et l'électrolyseur sont plus coûteux que le réservoir. Le coût du système dépend donc principalement de sa puissance de conversion et non de sa capacité de stockage, ce qui peut être avantageux quand on veut stabiliser la consommation électrique d'une grande population. Cependant, le rendement des PAC limite actuellement l'adoption de cette technologie. Heureusement, le développement des électrolyseurs et des PAC à haute température, ayant un meilleur rendement, pourrait rendre viable cette technologie [47].

CHAPITRE 3 REVUE DE LITTÉRATURE

3.1 État de l'art des électrolyseurs et des PAC

Il existe un grand nombre de types d'électrolyseurs et de piles à combustible (PAC, ou Fuel Cell : FC en anglais). Il y a de nombreux paramètres à considérer lors de la conception d'un tel dispositif (types d'ion(s) de transport de charge, température d'opération, puissance requise, géométrie, temps de réponse, etc.). Des solutions techniques différentes tentent de répondre aux demandes de différents contextes d'application en ajustant leurs paramètres de fonctionnement en conséquence. De plus, certaines approches, parfois plus simples à développer que d'autres sont plus matures technologiquement et commercialement. D'autres solutions prometteuses demanderont encore plusieurs années avant d'être utilisables à grande échelle. Afin de pouvoir considérer les électrolyseurs et les PAC dans leur ensemble, il est nécessaire de faire un survol de l'état de l'art de cette technologie. Cette revue de littérature vise à expliquer le fonctionnement général des PAC et des électrolyseurs ainsi qu'à couvrir les caractéristiques marquantes des différents types d'électrolyseurs, afin de mieux comprendre les forces et les faiblesses de chaque technologie. Le fonctionnement des PAC et des électrolyseurs sont similaires. Cette revue de littérature s'intéressera donc à ces deux technologies à la fois.

3.1.1 Fonctionnement général des électrolyseurs et des PAC

Les électrolyseurs et les PAC sont des outils de conversion d'énergie. Ils permettent de contrôler et de guider la réaction d'oxydo-réduction d'un combustible. Dans le cas des électrolyseurs, on cherche à produire de façon efficace du combustible à partir de molécules stables et d'énergie électrique. Plus précisément, on s'intéresse à la production d'hydrogène à partir d'eau. Dans le cas des PAC, on cherche à générer un courant électrique continu à partir d'un combustible (l'hydrogène) et d'un oxydant (l'oxygène contenu dans l'air). Les éléments principaux d'une cellule d'électrolyse (CE) ou d'une PAC sont l'assemblage des électrodes (cathode et anode) et l'électrolyte, situé entre les électrodes. L'électrolyte peut être un liquide contenu dans un récipient, un liquide contenu dans une matrice ou une membrane, ou être un solide. Entre les électrodes et l'électrolyte se trouve normalement un catalyseur afin d'encourager les deux demi-réactions qui, ensemble, forment l'oxydo-réduction. Il s'agit de l'oxydation, dans laquelle un réactif se départit d'un ou plusieurs électrons, et la réduction, dans laquelle un ou plusieurs électrons s'attachent à un réactif. Une de ces réactions produit un ion positif (cation) ou négatif (anion) alors que l'autre le consomme. La réaction de réduction a lieu à la

cathode alors que l'oxydation a lieu à l'anode. La surface de contact de triple-phase (TPB : Three-Phase Boundary, en anglais) est la région où un gaz réactif (comme du dihydrogène ou du dioxygène), le conducteur électronique (normalement une électrode) et le conducteur ionique (normalement l'électrolyte) sont en contact. C'est dans cette région que peut avoir lieu les réactions d'oxydo-réduction qui sont au coeur du fonctionnement de la PAC ou de la CE. Plus la TPB est grande, plus la réaction aura lieu rapidement et efficacement. Il s'agit donc d'un paramètre important à maximiser.

Les demi-réactions exactes d'oxydation et de réduction dépendent du porteur de charge ionique, et donc de l'électrolyte. Elles sont détaillées, dans les sections 3.1.4 à 3.1.9, décrivant les électrolytes. Si les électrodes sont plongées dans un électrolyte liquide, la génération de gaz à leur surface lors de l'électrolyse peut entraîner la formation de bulles à la TPB. Ces bulles ont pour effet de diminuer la surface effective de réaction, donc de ralentir son fonctionnement et d'augmenter la résistance électrique de l'interface. Les électrodes sont souvent poreuses afin d'augmenter la surface effective de contact [48] de la TPB. Cette porosité peut aller jusqu'à l'échelle micrométrique. Si les deux électrodes sont identiques, on parle d'un assemblage symétrique. Certaines recherches s'intéressent aux électrodes asymétriques [49–51]. Celles-ci peuvent être différentes au niveau de leur composition [49], de leur taille [50] ou de leur porosité [51]. Les demi-réactions ayant lieu aux deux interfaces sont différentes. Il est donc important de sélectionner une électrode qui maximise celle qui a lieu à son interface. Il est fréquent qu'une cellule soit limitée par une des demi-réactions en particulier. L'électrode associée peut donc être rendue plus poreuse ou être dotée d'une plus grande quantité de catalyseur pour compenser la lenteur naturelle de la réaction. En plus de servir de collecteur et d'encourager la réaction d'oxydation ou de réduction, les électrodes servent souvent de canalisation pour le combustible et l'oxydant. Dans ce cas, une partie de l'électrode n'est pas poreuse afin de guider la diffusion du gaz uniquement dans la direction de l'électrolyte et de limiter les fuites. La section poreuse de l'électrode, appelée GDL (Gas Diffusion Layer), est située entre le canal et l'électrolyte. La GDL est fréquemment composée de matériaux différents du reste de l'électrode, nommé collecteur. La Figure 3.1 présente l'empilement de façon schématique.

L'énergie chimique des espèces chimiques qui participent à la réaction d'oxydo-réduction est présentée à la Figure 3.2. Le graphique présente l'évolution de la réaction telle qu'elle a lieu dans une PAC de gauche à droite, ou dans un électrolyseur si on en fait la lecture de droite à gauche. À gauche, les réactifs : le combustible (dihydrogène) et l'oxydant (dioxygène) sont activés par une des demi-réactions d'oxydation ou de réduction. Cette étape demande un investissement d'énergie E_a et représente un état chimique instable. Ensuite, les réactifs activés sont recombinés afin de former le produit de la réaction (de l'eau) en libérant une

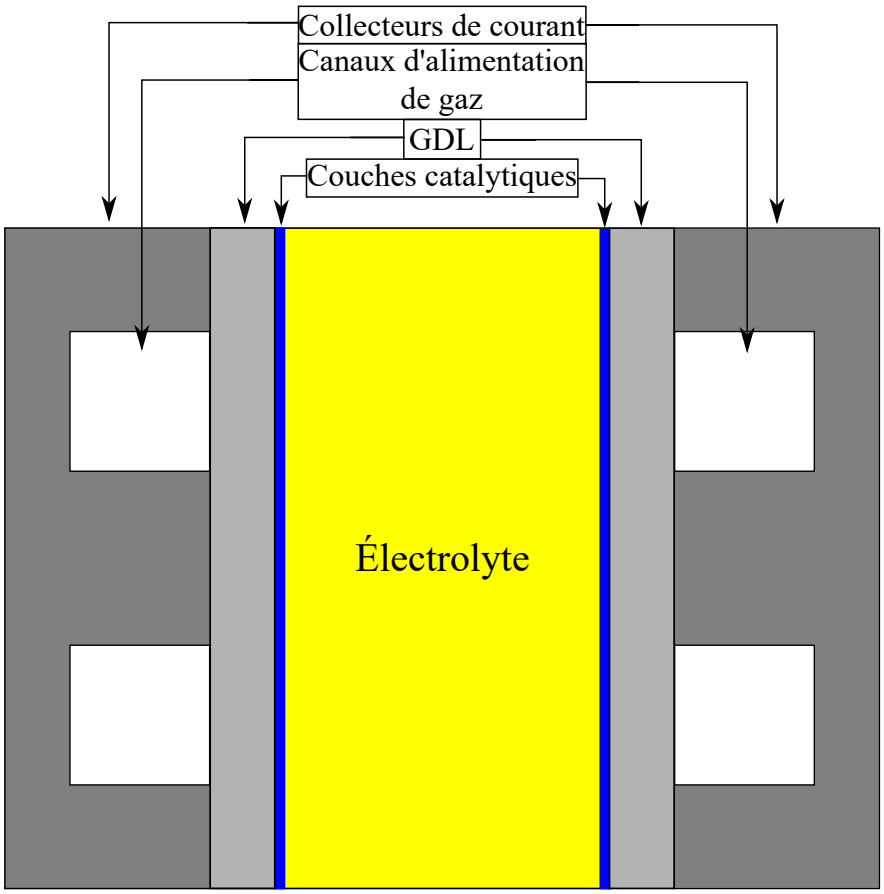


FIGURE 3.1 Schéma de l'empilement d'une cellule d'électrolyse. Les collecteurs de courant et les GDL forment ensemble les électrodes.

énergie E_r. La différence d'énergie entre les réactifs et les produits est $\Delta H = E_r - E_a$, soit la différence d'enthalpie. Le passage par l'état activé a pour effet de ralentir la réaction selon la loi d'Arrhenius, ie.

$$k \propto e^{\frac{-E_a}{k_B T}}, \tag{3.1}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin. Plus k est grand, plus la réaction a lieu rapidement. On peut expliquer ce délai, car une certaine énergie (thermique ou électrochimique) est nécessaire afin de franchir la barrière de potentiel. Seulement une portion des molécules des réactifs ont l'énergie nécessaire pour franchir la barrière, car l'énergie cinétique des molécules suit une loi normale qui dépend de la température. Plus la barrière est grande, plus la portion des réactifs ayant l'énergie nécessaire est petite. La quantité de réactif franchissant la barrière pour une période de temps donnée est donc plus faible et le rythme de réaction diminue. La couche catalytique des électrodes permet de diminuer effectivement la valeur E_a (sans changer la valeur de ΔH), ce qui accélère la réaction.

La loi d'Arrhenius prévoit aussi une constante de vitesse de la réaction plus élevée si la température augmente, car les molécules ont une plus grande énergie cinétique en moyenne. Pour cette raison, la température d'opération est un paramètre important. Cependant, une trop haute température peut entraîner des problèmes de dégradation prématurée, des problèmes de gestion d'eau (dans le cas où il y a de l'eau à l'état liquide et gazeux) ou restreindre le choix de matériau qui composent la cellule et les méthodes de fabrication qui peuvent être employées. Ces problèmes sont assez spécifiques aux différentes technologies de cellules et seront traités dans les sections 3.1.4 à 3.1.9.

L'électrolyte doit être un bon conducteur ionique, mais un mauvais conducteur d'électron (conductivité électronique) afin de limiter les pertes par court-circuit. Il doit aussi être étanche aux gaz afin de limiter le mélange direct des réactifs. On différencie normalement les CE par l'électrolyte utilisé, puisque celui-ci dicte en grande partie les conditions d'opération. La conductivité ionique (et l'isolation électronique) sont normalement fonction de la température et peuvent aussi dépendre de l'humidification de l'électrolyte. Les conditions de température ou d'humidité différentes demandent des électrodes adaptées au choix d'électrolyte. De la même façon, le choix d'électrode ainsi que la réaction ayant lieu à leur frontière (qui dépend du transporteur ionique, donc de l'électrolyte) détermine le catalyseur utilisé. Différentes sortes d'électrolytes, certaines à un stade de développement mature et d'autres qui ont plus récemment suscité de l'intérêt, sont présentées dans les sections 3.1.4 à 3.1.9.

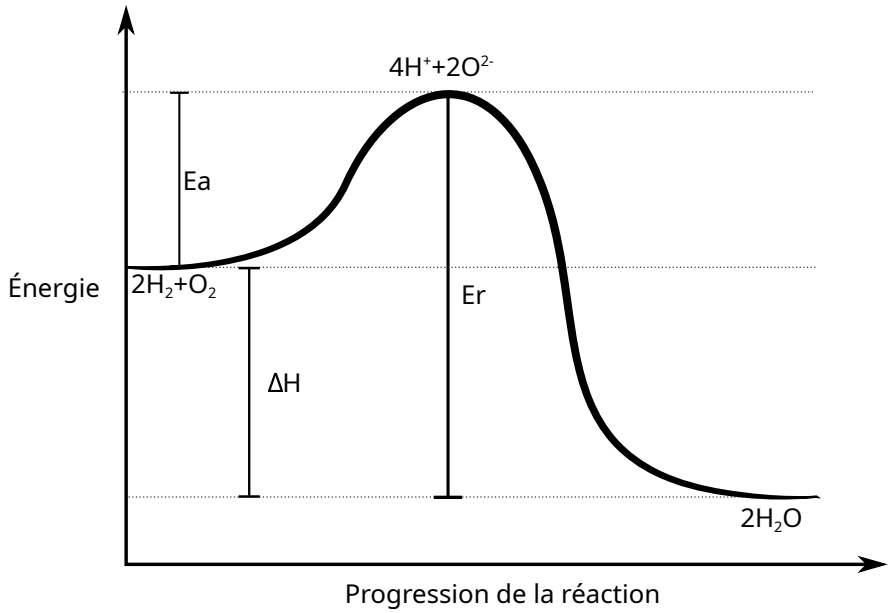


FIGURE 3.2 Graphique de l'énergie lors de la réaction d'oxydo-réduction d'un combustible.

3.1.2 Rendement

Le rendement d'une PAC ou d'une CE est une de ses caractéristiques les plus importantes, car il décrit la quantité d'hydrogène qu'un électrolyseur produira et d'électricité qu'une PAC produira pour une quantité d'énergie (électrique ou chimique) fournie. Pour une CE, le rendement est défini comme

$$\eta_E = \frac{P_{ch}}{P_e}, \tag{3.2}$$

où P_e est la puissance électrique fournie et P_{ch} est la puissance chimique produite (calculée à partir de la variation d'enthalpie de la réaction, ΔH). Similairement, le rendement d'une PAC est

$$\eta_{PAC} = \frac{P_e}{P_{ch}}, \tag{3.3}$$

où P_e est la puissance électrique produite et P_{ch} est la puissance chimique fournie. Il est possible de prévoir que l'électrolyse aura normalement un meilleur rendement que la "combustion" d'une PAC en utilisant le concept de qualité de l'énergie (rapport de sa valeur d'exergie et d'énergie). La qualité d'une énergie dépend de sa forme (électrique, chimique, mécanique, potentielle gravitationnelle, etc.). Typiquement, l'énergie électrique est de très

haute qualité, l'énergie chimique est de qualité moyenne et l'énergie thermique est de basse qualité. Il devrait être plus efficace (ou facile) de transférer de l'énergie de haute qualité vers de l'énergie de moins grande qualité (dans notre cas de faire l'électrolyse de l'eau, passant d'énergie électrique en énergie chimique) que de faire la transformation inverse (la "combustion" qui se produit dans une PAC). Les pertes d'énergie prennent la forme de chaleur dissipée. Le rendement des électrolyseurs devrait donc être meilleur que celui des PAC. Cela se voit directement quand on observe le rendement maximal d'une PAC : le travail maximal qui peut être généré à partir d'un combustible est sa valeur d'énergie libre de Gibbs (ΔG). La valeur maximale du rendement d'une PAC est donc (à température constante)

$$\eta_{PAC,max} = \frac{P_{e,max}}{P_{ch}} = \frac{W_{e,max}}{W_{ch}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} < 1, \tag{3.4}$$

où $W_{e,max}$ est le travail électrique maximal, W_{ch} est l'énergie chimique de l'hydrogène, T est la température et ΔS est la variation d'entropie.

À conditions ambiantes (25°C et 1 atmosphère), on trouve un rendement maximal de 0,83 pour une PAC [52] fonctionnant à l'hydrogène. L'électrolyse, quant à elle, n'a pas de telle limite, car tout le travail électrique pourrait être transformé en énergie chimique. Évidemment, d'autres phénomènes participent à diminuer le rendement des PAC et des CE. Ces phénomènes se traduisent par des chutes de tension, appelées des pertes de polarisation. La courbe de polarisation, présentée à la Figure 3.3 pour les CE et à la Figure 3.4 pour les PAC, présente les trois catégories de pertes et les régions de courant où elles ont un impact important :

1. Pertes d'activation
2. Pertes ohmiques
3. Pertes de concentration

Les *pertes d'activation* sont liées à l'énergie d'activation E_a nécessaire pour débuter la réaction d'oxydo-réduction. Elles dépendent peu du courant et ont donc un impact sur la courbe de polarisation à faible courant. Le catalyseur et la température ont un impact sur les pertes d'activation.

Les *pertes ohmiques* proviennent de la résistivité électrique. Un chute de tension proportionnelle au courant est observée lors du transport des charges dans les électrodes, le conducteur ionique et les interfaces. Ces pertes varient avec la géométrie, la température et la conductivité des matériaux.

Les *pertes de concentration* (ou pertes de transport de masse) surviennent quand le transport

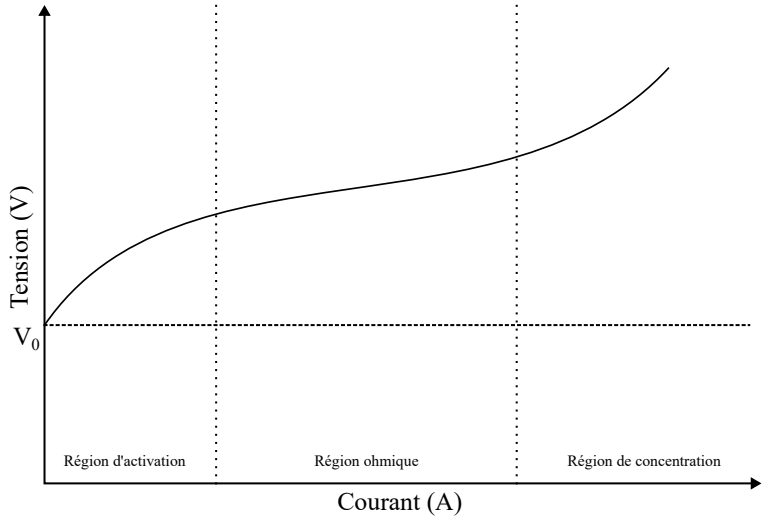


FIGURE 3.3 Courbe de polarisation I-V pour une cellule d'électrolyse. La tension V_0 est la valeur de potentiel électrique minimale nécessaire pour démarrer l'électrolyse (si les pertes de polarisation étaient nulles).

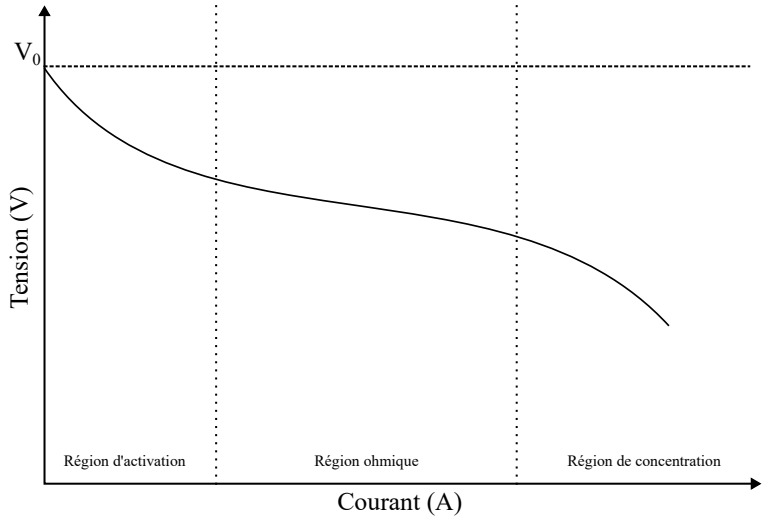


FIGURE 3.4 Courbe de polarisation I-V pour une pile à combustible. La tension V_0 est la valeur maximale de potentiel électrique aux bornes de la PAC (si les pertes de polarisation étaient nulles).

des gaz limite la vitesse d'opération de la cellule. Il s'agit d'une accumulation de gaz pour les électrolyseurs (comme la formation de bulles) ou le manque de réactifs pour les PAC. Ces pertes dépendent des conduits de gaz et de la géométrie de la cellule.

3.1.3 Géométrie et assemblage des cellules

La géométrie de l'assemblage électrodes-électrolytes a aussi une grande importance dans le fonctionnement du dispositif. Tout d'abord, la cellule doit se supporter mécaniquement par elle-même. Une cellule peut être supportée par l'anode, la cathode ou l'électrolyte. On entend par cela que c'est cette couche de l'assemblage qui assure la structure mécanique de l'ensemble. Elle est généralement plus épaisse et/ou moins poreuse pour remplir ce rôle. Ensuite, sa géométrie est optimisée afin de maximiser la surface de contact de triple-phase, minimiser la résistance ohmique (ionique, électronique et d'interface), minimiser le courant de fuite de court-circuit, éviter les fuites de gaz et améliorer le flux de gaz réactifs. Cela a pour effet d'augmenter la densité de puissance et de diminuer les pertes. Les variations de géométrie peuvent être à l'échelle de la cellule ou de l'assemblage des cellules.

La cellule, individuellement, a normalement une forme planaire ou tubulaire. Les cellules planaires sont les plus courantes. Chaque couche de l'assemblage est un plan. Elles sont ensuite assemblées en les empilant simplement. Le reste de cette section se concentrera sur l'étude des cellules planaires. Les cellules tubulaires, ou micro-tubulaires, sont une avenue de développement plus récente. La forme tubulaire permet d'améliorer l'étanchéité des gaz, mais complexifie la fabrication de la cellule et diminue sa force mécanique [53, 54]. Cette forme est surtout d'intérêt pour les oxydes solides, car les méthodes de fabrication utilisées pour celles-ci rendent facile de fabriquer des cellules suivant des géométries complexes et qu'elles ont souvent des problèmes d'étanchéité, qui pourraient être réglés par la géométrie tubulaire.

Afin d'obtenir une puissance intéressante, et comme la puissance de conversion d'une cellule seule est limitée à cause de la non-linéarité de la courbe de polarisation, plusieurs cellules doivent être connectées pour former un empilement, qu'on appelle une pile. La pile est composée de plusieurs cellules en série et/ou en parallèle afin d'atteindre la puissance électrique voulue pour une valeur de tension donnée. Les cellules doivent être assemblées dans un empilement qui favorise le flux de gaz et limite la fuite de gaz. Une façon simple de connecter des cellules en série est de connecter le collecteur de l'anode d'une cellule au collecteur de la cathode de la prochaine. Cette connexion doit présenter une très faible résistance, car compte tenu du nombre de cellules mises en série, même une légère perte de potentiel représenterait une perte de puissance non-négligeable et diminuerait la densité volumique de l'assemblage. En pratique, la connexion se fait sur toute la surface des collecteurs, qui forment alors une

plaque bipolaire. Cette plaque agit en quelque sorte comme l'anode d'une cellule et la cathode de la suivante. Si les électrodes sont asymétriques, elles peuvent être soudées ensemble ou une couche de transition, composée d'un troisième matériel peut être utilisée comme plaque bipolaire [51]. La Figure 3.5 montre la jonction entre deux cellules d'électrolyse avec une plaque bipolaire.

En réalité, l'assemblage de deux cellules d'électrolyse ne se fait pas tout à fait tel que montré dans la Figure 3.5. Comme mentionné plus haut, en plus de son rôle de collecteur, l'électrode remplit aussi le rôle de guide pour le flux de gaz. Il n'est pas envisageable de connecter individuellement chacun des conduits de gaz et il est primordial de séparer le combustible de l'oxydant. Ainsi, il n'est pas pratique de placer les canaux de l'anode et de la cathode parallèlement et côte à côte tel que montré à la Figure 3.5. Les ouverture dans les anodes et les cathodes sont normalement placées en alternance sur les côtés de l'empilement afin de résoudre ce problème. La Figure 3.6 représente cette disposition en deux vues.

En empilant des assemblages tels que présentés dans la Figure 3.6b, on obtient une surface par laquelle on envoie du combustible, une surface par laquelle le combustible résiduel (et de l'eau) sont évacués, une surface par laquelle on envoie l'oxydant et une surface par laquelle l'oxydant résiduel (et de l'eau) sont évacués. Cela rend la connexion à la plomberie externe beaucoup plus simple. Les gaz peuvent être guidés vers les conduits avec une connexion externe ou interne. Dans une connexion externe, tous les conduits d'une même surface sont ouverts vers une chambre dans laquelle le gaz est envoyé ou récolté. Dans le cas d'une connexion interne, les entrées sont connectés à un réseau de conduits d'alimentation ou de récolte des gaz à même les collecteurs. ces conduites supplémentaires se trouvent en bordure de l'assemblage électrode-électrolyte. Cela permet de garder la surface de l'empilement libre et de plus facilement y installer un système de régulation de la température [55].

La Figure 3.6 présente des canaux de gaz carrés, isométriques, droits et parallèles. En réalité, les canaux peuvent avoir une variété de configurations. Le choix de la forme, de la taille et de la disposition des canaux a une influence directe sur la performance de la cellule. Ces paramètres doivent assurer une bonne répartition des réactifs le long des canaux afin d'encourager la réaction d'oxydo-réduction et le transport efficace des gaz et de l'eau. La forme (vue en coupe) des canaux est généralement rectangulaire, cependant d'autres formes de canaux ont été vus dans la littérature. Notamment, Shi et al. ont testé des canaux de forme trapézoïdale [56], Kumar et al. ont travaillé avec des conduits rectangulaires, triangulaires et demi-circulaire [57] et Cable et al. ont développé des canaux irréguliers, à même les électrodes poreuses, pour la NASA [58]. Des recherches se sont aussi intéressé à l'insertion de déflecteurs de diverses formes dans la conduite afin d'y améliorer la gestion du gaz et de l'eau [59–63].

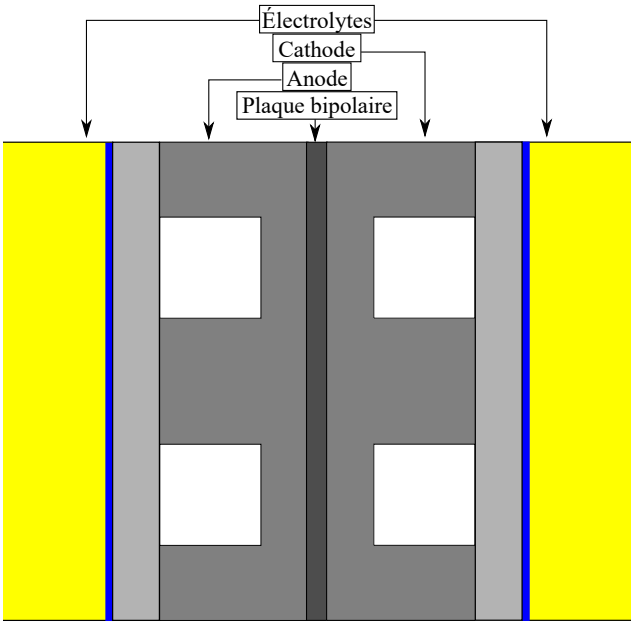


FIGURE 3.5 Schéma de l'assemblage de deux cellules d'électrolyse.

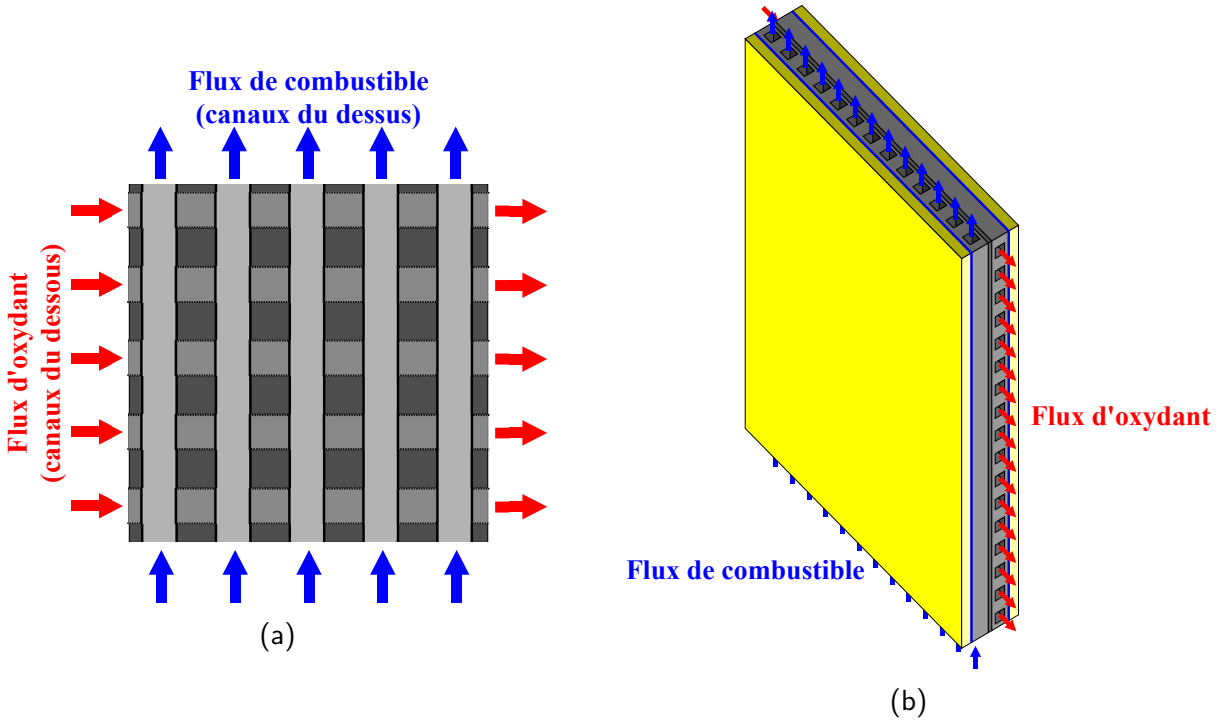


FIGURE 3.6 Schéma de l'assemblage de deux cellules d'électrolyse en prenant en compte l'orientation des conduits. La Figure 3.6a présente une vue en plan dans laquelle on voit les conduits d'oxydant (avec les flèches rouges) au travers de l'électrode bipolaire. La Figure 3.6b présente une vue isométrique de l'assemblage.

La forme des canaux a un impact sur la compacité de l'empilement, le contrôle des fuites et le flux de gaz pour une différence de pression donnée. Ensuite, la taille des conduits a une influence sur le comportement des cellules. Elle a un impact direct sur sa densité de puissance et sur le nombre de Reynolds du flux, qui influe le comportement de l'écoulement de gaz et d'eau et sur le transfert de masse vers la couche catalytique et le TPB [57]. Finalement, la disposition des conduits dans le plan a aussi un impact important sur la répartition de gaz, la chute de pression et l'accumulation d'eau en surplus. Il existe quatre configurations fréquemment retrouvées dans la littérature [64] :

1. Configuration parallèle
2. Configuration en serpentin
3. Configuration interdigitée
4. Configuration hybride

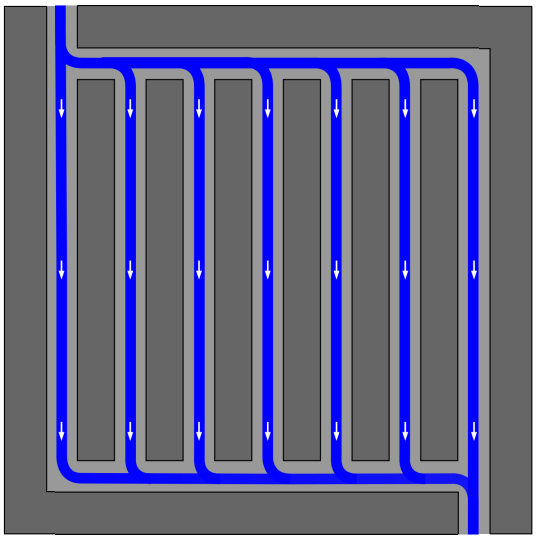
Elles sont illustrées à la Figure 3.7.

Configuration parallèle : Dans cette configuration, plusieurs conduits partagent la même entrée de gaz, le même parcours et la même sortie de gaz. Elle est marquée par une faible chute de pression, mais une obstruction (une accumulation d'eau, par exemple) peut bloquer un des canaux, qui ne sera pas nécessairement débouché par le flux.

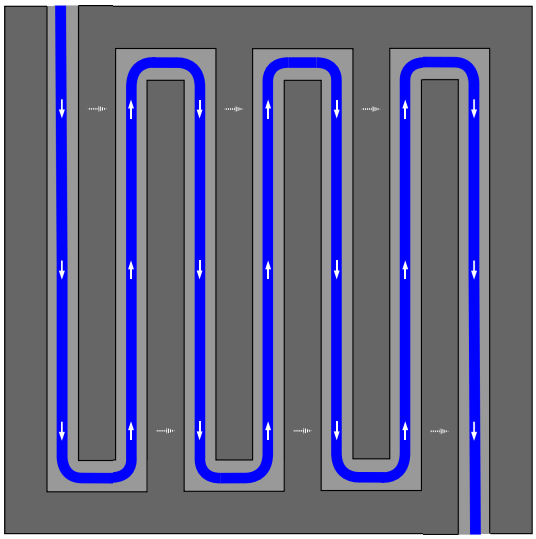
Configuration en serpentin : Dans cette configuration, un seul conduit fait des aller-retours afin de couvrir toute la surface active de la cellule. Cela a pour effet d'augmenter la chute de pression, mais de rendre presque impossible qu'une obstruction ne soit pas délogée par le flux de gaz, comme il n'y a qu'un seul canal. De plus, les gaz réactifs peuvent passer au travers du mur du serpentin en passant par la GDL [65]. Cette sorte de court-circuit gazeux augmente le transfert de masse entre le canal et la couche catalytique et améliore la gestion d'eau dans les électrodes poreuses.

Configuration interdigitée : Dans cette configuration, les conduits d'entrée de gaz et de sortie de gaz ne sont pas connectés directement. Le gaz est forcé dans la GDL, ce qui augmente drastiquement le transfert de masse à la couche catalytique, mais augmente aussi la chute de pression. La différence de pression entre les conduits d'entrée et de sortie force aussi une humidification des électrodes et, indirectement, de l'électrolyte qui peut être bénéfique pour les cellules à basse température d'opération, comme les PAC à membrane d'échange de proton (PEM) [66].

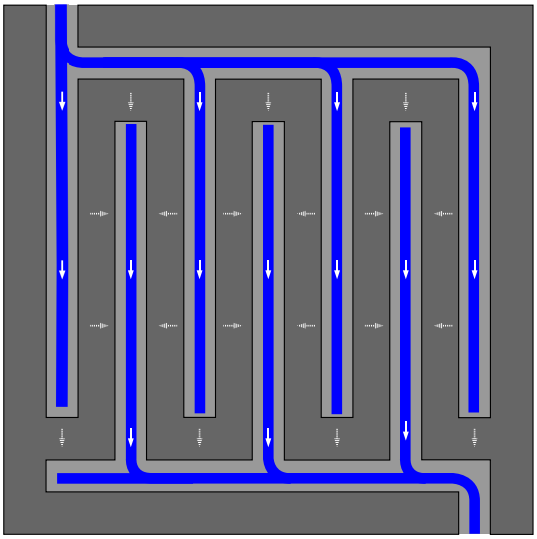
Configuration hybride : Dans cette configuration, un serpentin est formé de quelques conduits en parallèle. Elle hérite des avantages et des désavantages de la configuration parallèle et de la configuration en serpentin, qui se contre-balancent.



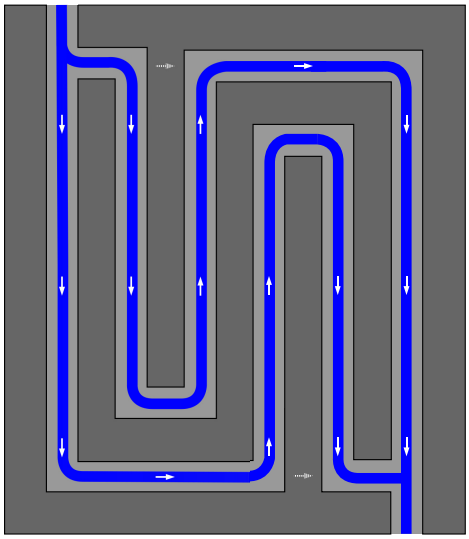
(a) Configuration parallèle



(b) Configuration en serpentin



(c) Configuration interdigitée



(d) Configuration hybride

FIGURE 3.7 Les quatre configurations de canaux. La zone grise foncée représente l'électrode. La zone grise pâle représente le canal. Le flux de gaz est représenté par les lignes bleue et par les flèches blanches. Les flèches hachurées sont utilisées lorsque le gaz circule au travers des porosités de l'électrode.

D'autres configurations, moins populaires, plus complexes ou à usage plus spécifiques, existent. Notamment, l'ECSSF (Enhanced Cross-flow split serpentine flow field) [67], la configuration matricielle [68] et les configurations fractales [68]. La recherche d'une configuration optimale représente un problème d'optimisation à plusieurs variables. Il s'agit donc d'un défi de taille dont la solution n'est pas encore trouvée.

Le sens du flux de gaz a aussi un impact sur les performances de l'empilement. Les canaux de combustible et d'oxydant peuvent être placés de façon à obtenir des flux ayant la même direction, une direction opposée ou une direction perpendiculaires. L'orientation relative des flux influence principalement la densité de courant et la répartition de la température [69].

3.1.4 Cellules à électrolyte d'acide phosphorique

La couche électrolytique des PAC à acide phosphorique est une solution de H_3PO_4, concentré à 100% et contenue dans une matrice de carbure de silicium (SiC). L'électrolyte est un conducteur d'ions H^+ et sa température d'opération est entre 100 et 220°C. Une couche de platine est utilisée comme catalyseur pour l'anode et la cathode. Les demi-réactions, pour l'électrolyse, sont

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \tag{3.5}$$

à la cathode, et

$$2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \tag{3.6}$$

à l'anode ; et les demi-réactions pour les PAC sont

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O \tag{3.7}$$

à la cathode, et

$$H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \tag{3.8}$$

à l'anode.

Les PAC à acide phosphorique ont été les premières commercialisées [55, 70]. Leur stabilité thermique, chimique et électrochimique, en plus de leur tolérance à la contamination au CO_2 en font un candidat évident comme électrolyte [71]. Il s'agit d'une des technologies de PAC la plus matures et la plus répandue, particulièrement aux États-Unis et au Japon [52, 55, 71]. Ces PAC sont aussi moins sensibles que les PEM à la contamination au monoxyde de carbone. Cependant, leur rendement est faible lorsqu'elles ne fonctionnent pas en cogénération (36% à 42% [70]). De plus, leur densité de puissance est faible et il est nécessaire d'investir de plus grandes quantités de platine (comme catalyseur) que dans d'autres types de PAC. Aussi,

le caractère hautement corrosif de l'acide phosphorique augmente les coûts de fabrication de la pile [52]. Elles ont été utilisées principalement pour des applications stationnaires, qui peuvent utiliser la cogénération pour atteindre un taux de rendement très intéressant de 85%. Cet électrolyte est rarement utilisé pour les CE. En effet, un seul cas d'électrolyseur d'eau employant l'acide phosphorique comme unique électrolyte a été trouvé lors de cette revue de littérature [72]. Il s'agit d'un électrolyseur qui a servi de déshumidificateur et de source d'oxygène pour le secteur spatial dans la fin des années 60. Les électrolyseurs PEM, dont le fonctionnement est similaire, sont en quelque sorte la version moderne des électrolyseurs à acide phosphorique. La section 3.1.7 décrit le fonctionnement, les forces et les faiblesses des PEM.

3.1.5 Cellules à électrolyte alcalin

L'électrolyte des cellules alcalines est une solution de NaOH ou de KOH, dont la concentration peut varier de 20 à 85% massique. Les plus basses concentrations sont utilisées à plus basses températures (60-120°C) alors que les hautes concentrations sont utilisées à plus haute température ($\sim$ 250°C) [52, 73, 74]. Les électrodes sont normalement submergées dans une solution alcaline, contenue dans un réservoir. Elles peuvent aussi être séparées par une membrane plongée dans l'électrolyte [70] (fréquemment de l'amiante ou un polymère [52,70]). Une approche plus récente utilise la capillarité pour garder une membrane polymère poreuse imbibée tout en permettant au gaz de s'échapper sans générer de bulles [75]. Différents matériaux peuvent être utilisés en tant que catalyseurs, comme le nickel, les spinelles, les oxydes métalliques et les métaux nobles. Le OH^- est l'ion de transport de charge, les demi-réactions sont donc

$$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^- \tag{3.9}$$

à la cathode, et

$$4\,OH^- \longrightarrow O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \tag{3.10}$$

à l'anode pour l'électrolyse de l'eau. Pour une PAC, on a

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^- \tag{3.11}$$

à la cathode, et

$$H_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,e^- \tag{3.12}$$

à l'anode.

Les cellules alcalines ont été parmi les premières PAC d'intérêt. Dans les années 60, des PAC

alcalines ont été développées afin de fournir l'électricité nécessaire au fonctionnement des missions Apollo. Leur succès dans les applications spatiales ne s'est cependant pas traduit en succès sur terre, car le CO_2 peut facilement contaminer la solution de KOH, formant du K_2CO_3. De plus, leur rendement est inférieur à celui des autres électrolytes, ce qui en fait une technologie mature, mais dont l'usage est limité. Pour ce qui est des électrolyseurs d'eau, l'électrolyte alcalin mérite beaucoup plus d'intérêt. Son taux d'efficacité est de 63 à 70% pour l'électrolyseur seul (50 à 60% quand on considère le reste des installations nécessaires à son fonctionnement : le "Balance of Plant" ou BOP) [74] avec une densité de courant de 0,25 à 0,45 A/cm^2 [76]. Ce type d'électrolyseur offre une grande flexibilité de la charge, avec un temps d'activation de 1 à 2 h à froid et de seulement 1 à 5 minutes s'il est préchauffé [74]. Sa durabilité est aussi très bonne, avec un temps de vie de 55 à 120 kh [74]. Finalement, son coût est assez bas, soit 1080 à 2030 $CAD par kW installé [74], car il est possible d'utiliser des catalyseurs peu coûteux (autres que les métaux nobles). En résumé, les cellules alcalines sont une technologie mature, peu chère et durable, intéressante pour la production d'hydrogène à débit variable dans un environnement contrôlé.

3.1.6 Celles à électrolyte de carbonate fondu

Les cellules à carbonate fondu sont une famille de PAC et de CE opérant à haute température (environ 600 à 700°C) qui utilisent un sel carbonate comme le Li_2CO_3 ou le K_2CO_3 comme électrolyte. Les sels fondus sont retenus dans une matrice céramique de $LiAlO_2$. L'ion carbonate CO_3^{2-} est le porteur de charge de l'électrolyte. La haute température d'opération permet de se passer de catalyseur. Les électrodes, en nickel et en oxyde de nickel, suffisent à encourager les demi-réactions d'oxydo-réduction. Celles-ci sont

$$CO_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2 \tag{3.13}$$

à la cathode, et

$$2\,CO_3^{2-} \longrightarrow 2\,CO_2 + O_2 + 4\,e^- \tag{3.14}$$

à l'anode pour l'électrolyse. Pour une PAC, on a

$$2\,CO_2 + O_2 + 4\,e^- \longrightarrow 2\,CO_3^{2-} \tag{3.15}$$

à la cathode, et

$$CO_3^{2-} + H_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2\,e^- \tag{3.16}$$

à l'anode.

La réaction a besoin de CO_2 à la cathode pour avoir lieu. Celui-ci n'est cependant pas consommé et peut être recirculé dans le système [64]. La haute température d'opération des cellules à carbonate fondu permet aux PAC de consommer d'autres combustibles que de l'hydrogène. Du biocarburant ou des hydrocarbures simples (comme le méthane) peuvent être directement envoyés dans la PAC. Le reformage des gaz se fait automatiquement à cette température et les composés carbones (comme le CO) agissent comme des combustibles. Cependant, la recirculation de CO_2 nécesaire à son bon fonctionnement limite les applications d'électrolyse de la technologie. Les électrolyseurs à oxyde solide semblent être une meilleure option à haute température.

3.1.7 PEM

Les cellules à échange de proton (PEM : Proton exchange membrane) utilisent une membrane (normalement du Nafion©, une marque de fluoropolymère copolymère) conductrice de proton (et par le fait même conductrice d'ion H^+) comme électrolyte. Cette membrane polymère doit être humidifiée pour atteindre une bonne conductivité ionique. Il est crucial de bien contrôler son taux d'humidité afin de conserver de bonnes propriétés de conduction. Parfois, une solution acide (souvent de l'acide phosphorique) est ajoutée à la membrane afin d'augmenter la conductivité de la couche polymère. Cela augmente la conductivité de la couche électrolyte, mais ajoute des problèmes de fuite d'électrolyte et de corrosion. La température d'opération des PEM conventionnelles est de l'ordre de 60 à 80°C. Le catalyseur de platine (et d'autres catalyseurs utilisés) est sensible à la contamination au CO_2 et au CO [70, 77]. Quelques ppm de CO suffisent à détruire l'effet catalytique du platine. Il est donc nécessaire de bien contrôler le gaz qui entre dans la pile. Comme les cellules opèrent à relativement basse température, des catalyseurs en métal noble (normalement du platine) sont employés. Des électrodes en graphite sont typiquement utilisées.

La température d'opération relativement basse des PEM conventionnelles leur permet de s'adapter très rapidement à la puissance fournie (ou demandée dans le cas des PAC), avec un délai de 5 à 10 minutes à froid et moins de 10 secondes lorsque la pile est déjà réchauffée [74]. Cependant, cette faible température d'opération implique que l'eau est présente à l'état liquide et gazeux. La présence d'eau à deux phases et la nécessité de bien humidifier la couche Nafion© entraîne des problèmes de gestion d'eau. Une trop grand quantité peut causer la formation de bulles qui bouchent les canaux, alors qu'une trop faible quantité entraîne l'assèchement de l'électrolyte. Ainsi, le choix des paramètres de taille, de disposition et de forme des canaux de gaz est particulièrement important pour les PEM [78, 79]. Certains chercheurs s'intéressent à des façons d'augmenter la température d'opération des cellules

PEM. Cela permet d'accélérer la réaction d'oxydo-réduction aux électrodes et d'éviter les problèmes liés à l'eau bi-phasée (puisque l'eau serait présente uniquement sous forme de vapeur). La piste de recherche principale est les membranes de PBI (Polybenzimidazole) dopées à l'acide phosphorique [80–83], qui opèrent à environ 200°C. Le coût de fabrication et la durabilité des cellules sont encore ses plus gros obstacles. Comme le porteur de charge ionique est le H^+, les demi-réactions des PEM sont identiques à celles des cellules à acide phosphorique ; c'est-à-dire

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \tag{3.17}$$

à la cathode, et

$$2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \tag{3.18}$$

à l'anode pour l'électrolyse. Pour une PAC, on a

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O \tag{3.19}$$

à la cathode

$$H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \tag{3.20}$$

à l'anode.

Même si les premiers développements des PEM datent des années 60, leur développement pour des applications à grande échelle date de la fin des années 90 [84]. Il s'agit maintenant d'une technologie mature et bien établie. Les électrolyseur PEM conventionnels, aussi appelées les PEM basse température, ont une densité de courant de 1 à 2 A/cm^2 [76], bien plus haute que celle des alcalins et des oxydes solides. Cette densité de courant se traduit en une bonne densité de puissance qui, en plus du court temps de réponse des PEM, fait des PAC PEM le meilleur candidat pour les applications dans le domaine du transport routier léger [47]. Les électrolyseurs PEM sont aussi durables, avec un temps de vie de 60 à 100 kh [74]. Leur prix de 1900 à 2900 $CAD, même s'il est supérieur à celui des électrolyseurs alcalins, n'empêche pas les électrolyseurs PEM de pénétrer le marché. Les plus gros projets construits depuis 2015 sont majoritairement des PEM [74]. En somme, les PEM forment une famille prometteuse pour les applications qui demandent un bon rendement, une haute densité et une haute flexibilité de puissance.

3.1.8 Cellules à électrolyte d'oxyde solide

Les cellules à oxyde solide utilisent une céramique comme conductrice ionique. La plus courante est le zyrconia stabilisé à l'yttria (YSZ : Yttria stabilized zyrconia), mais d'autres

oxydes sont aussi utilisés, comme le gallate de lanthane (LSGM : $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga0.8Mg_{0.2}O_{3-\delta}$) ou différentes sortes de Ceria dopé (GDC : gadolinium doped ceria ou du SDC : samarium doped ceria) [69]. Ces électrolytes sont des conducteurs d'anion O^{2-}. Il existe aussi des oxydes solides conducteurs de protons (donc de H^+). Par exemple, les pérovskite comme le zirconate de baryum (BZ), le cérate de barium (BC) et l'yttria de baryum (BY) présentent de l'intérêt, en particulier pour former des électrolytes composites en les mélangeant aux céramiques conducteurs d'anion. Les composites ont une conductivité augmentée, car ils sont porteurs de O^{2-} et de H^+. Comme l'électrolyte est solide, il n'y a pas de risque de fuite. De plus, les méthodes de fabrication pour les céramiques sont très bien développées, ce qui permet de précisément contrôler la forme de l'électrolyte et des électrodes. Pour cette raison, les cellules tubulaires sont une option particulièrement intéressante pour les oxydes solides.

Ces piles opèrent à très haute température, entre 700 et 1000°C, ce qui leur permet d'éviter l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. La température est si élevée qu'une couche catalytique dédiée n'est pas normalement nécessaire. La frontière électrode/électrolyte est en soi suffisamment catalytique [69]. De plus, les SOEC (Solid Oxide Electrolyser Cell ou électrolyseur à oxyde solide) peuvent utiliser de la chaleur en plus d'une puissance électrique pour faire la réaction d'électrolyse. Il est donc possible de valoriser de la chaleur industrielle afin de réduire les coûts électriques de l'électrolyseur. Similairement, la chaleur produite par les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell ou PAC à oxyde solide) est de haute qualité comme elle est produite à haute température. La cogénération électrique avec des turbines permet d'augmenter le rendement effectif d'une centrale de ce type. Tout comme pour les cellules à carbonate fondu, les SOFC peuvent aussi utiliser des hydrocarbures comme combustible. Dans le contexte d'une économie verte (et circulaire), cela permettrait d'utiliser des biocarburants dans des communautés éloignées ou de consommer du méthane récolté dans les dépotoirs.

Cependant, le fonctionnement à haute température accélère la dégradation des piles et augmente son temps de réponse, qui est de l'ordre de quelques heures [74]. Afin de diminuer l'inertie thermique de la pile, et donc le temps pour la chauffer, des cellules micro-tubulaires ont été développées [54]. Il est aussi nécessaire de bien l'isoler thermiquement, ce qui augmente les coûts de fabrication et la masse du système. Un des objectifs principaux de la recherche sur les SOFC et les SOEC est de diminuer la température d'opération à 500 - 600°C. Cela permettrait de diminuer les contraintes causées par la haute température tout en conservant ses avantages principaux (absence de couche catalytique, valorisation de la chaleur, rendement). Les électrodes sont normalement faites d'un pérovskite à base de manganèse, comme la manganite de lanthanum-strontium (LSM), d'un composite électrolyte-pérovskite, comme le LSM-YSZ, d'un cermet, comme du $Co-ZrO_2$ ou une mousse de nickel (qui peut contenir

du YSZ) [52, 69]. Il est important de choisir des électrodes adaptées à l'électrolyte, car la variation de température est très grande entre la température d'opération et la température ambiante. Ainsi, une faible variation dans le coefficient de dilatation thermique peut causer une rapide dégradation de l'assemblage. Des fissures peuvent se former, augmentant les résistances de contact et les fuites de gaz.

Les demi-réactions pour les porteurs d'ions O^{2-} sont

$$H_2O + 2\,e^- \longrightarrow O^{2-} + H_2 \tag{3.21}$$

à la cathode, et

$$2\,O^{2-} \longrightarrow O_2 + 4\,e^- \tag{3.22}$$

à l'anode pour l'électrolyse. Pour une PAC, on a

$$O_2 + 4\,e^- \longrightarrow 2\,O^{2-} \tag{3.23}$$

à la cathode

$$O^{2-} + H_2 \longrightarrow H_2O + 2\,e^- \tag{3.24}$$

à l'anode. Pour les porteurs d'ions H^+, les réactions sont les mêmes que pour les PEM et les piles à acide phosphorique. Lorsqu'un électrolyte mixte est utilisé, les réactions associées aux deux types de porteurs se déroulent simultanément aux interfaces.

Les SOFC sont les PAC dont le développement a débuté le plus tôt, dans les années 30, avant même les piles alcalines [52,84]. Elles ont par la suite été délaissées, au profit des PAC à basse température d'opération ou des PAC à carbonate fondu, qui semblaient plus prometteuses à l'époque. Cependant, certains groupes n'ont jamais abandonné la recherche sur les SOFC, qui sont maintenant une des avenues les plus intéressantes pour le développement de PAC et d'électrolyseurs. Il s'agit du type d'électrolyseur avec le meilleur rendement, qui peut frôler 100% d'efficacité si on ignore le BOP [74]. En considérant la chaleur nécessaire pour garder l'assemblage à sa température d'opération, on obtient plutôt une efficacité de l'ordre de 75-81% [74, 76]. Ensuite, comme les matériaux sont relativement peu chers, le coût de fabrication a le potentiel d'être beaucoup moins chers que celui des PEM et des alcalins. Des avancées assez récentes avec des électrolytes hybrides permettent de drastiquement augmenter la densité de puissance des SOEC, dépassant celle des PEM [85]. Les SOEC ont aussi la capacité de fonctionner à la fois comme électrolyseur et comme PAC, ce qui n'est pas possible avec les technologies basse température (entre autre à cause de questions de gestion d'eau). Cette réversibilité permettrait de diminuer le coût de construction de stabilisateurs de réseau

qui produisent de l'hydrogène lors des surplus d'électricité et produisent de l'électricité à partir d'hydrogène en période de manque d'électricité.

Finalement, des progrès importants ont encore lieu dans les électrolytes à oxyde solide, malgré leur longue période de développement, alors que les grandes avancées des PEM et des cellules alcalines commencent à se faire plus rares. Ce manque de maturité technologique a l'avantage de promettre plus de progrès potentiel, mais il représente aussi une augmentation du coût de de fabrication et une limite à la commercialisation des SOFC et des SOEC pour le moment. Elle est tout de même bien enclenchée. Des acteurs industriels importants ont reçu des subventions pour pousser cette technologie à la prochaine étape [86,87]. En résumé, les SOFC et SOEC sont adaptées à des applications stationnaires ou au transport très lourd, pour lesquels la masse du système et le temps de réponse ne sont pas des enjeux importants, mais pour lesquels l'efficacité du système et sa puissance totale sont des critères de taille.

3.1.9 Les cellules sans électrolyte

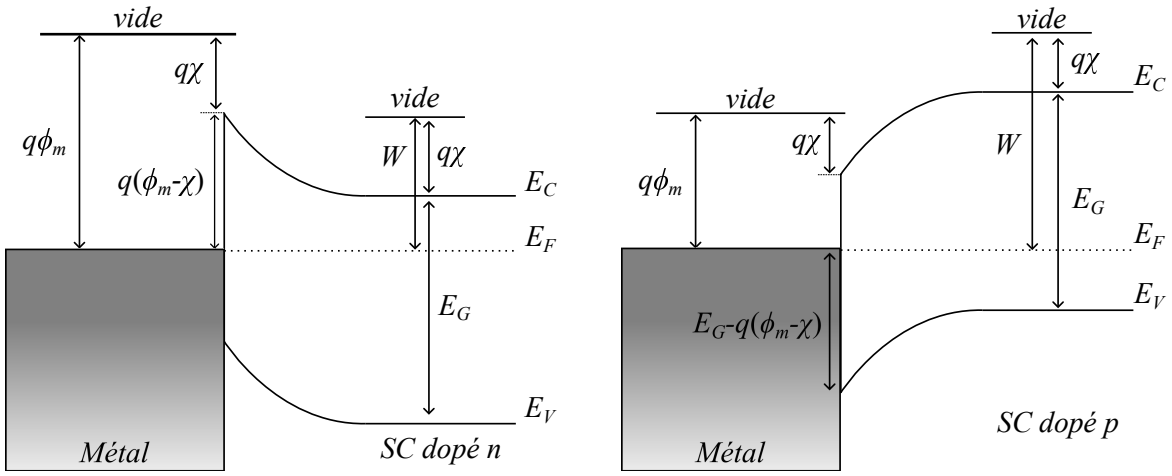
Une catégorie d'électrolyseurs et de PAC innovatrice et apparentée à la famille des oxydes solides ne contient pas de couche purement électrolyte. Elle est décrite pour la première fois par He et al. en 2000 [88]. Cette nouvelle technologie est appelée par plusieurs noms : la famille des piles sans électrolyte, à couche unique, semiconductrices-ioniques ou à jonction de Schottky. La couche électrolyte joue normalement le rôle de conducteur ionique et d'isolant électronique afin de bloquer le courant de court-circuit. Dans les piles sans électrolyte, cette couche est normalement remplacée par un semiconducteur (ou un composite électrolyte-semiconducteur), qui est un conducteur ionique et électronique. La relation entre les structures de bande des électrodes et du semiconducteur central (qui remplace l'électrolyte) forment une barrière de potentiel qui empêche le court-circuit au travers de l'assemblage. En effet, si le semiconducteur (SC) central et les électrodes sont bien choisis, une jonction de Schottky est formée. Il s'agit en quelque sorte d'une demie-hétérojonction p-n qui permet le passage des électrons seulement dans un sens. Les SC d'intérêt en recherche actuellement sont des oxydes (souvent dopés) comme le ZnO [89–92], le LCN (NiO dopé au Co et Li) [93], le LCP (CeO_2 dopé au La et au Pr) [89,94], le SnO_2 [95], le SFM [96] ($Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$), le LSCO4 [97] ($La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$), le LSCF [94,98,99] ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$), le STO [90,99] ($SrTiO_3$), le BCFZY [92] ($BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$) et même de l'hématite naturelle [98,100]. Il s'agit souvent de matériaux utilisés comme électrodes pour les SOFC ou SOEC. Quand le SC est mélangé avec un conducteur ionique, il s'agit souvent de ceria dopé [93,95–97,99] ou de YSZ [99].

Une jonction de Schottky se forme à une interface métal-SC si

1. le SC est de type n et son travail de sortie est inférieur à celui du métal
2. ou le SC est de type p et son travail de sortie est supérieur à celui du métal.

Le travail de sortie (work function en anglais) est défini comme l'énergie nécessaire pour arracher un électron du niveau de Fermi vers le vide. L'affinité électronique est quant à elle définie comme l'énergie minimale pour arracher un électron à la surface d'un solide. Elle est donc égale à l'énergie de Fermi pour un métal, mais à l'énergie de la bande de conduction d'un semiconducteur. Quand le SC et le métal sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi doivent s'aligner. Ensuite, la différence d'affinité électronique entre le semiconducteur et le métal entraîne une dérive d'électrons (du semiconducteur vers le métal pour les SC dopés n, et du métal vers le semiconducteur pour les SC dopés p) ainsi qu'une accumulation de charges à la frontière. Ces phénomènes déforment la structure de bande du SC à l'interface jusqu'à former une barrière de potentiel, tel qu'illustré à la Figure 3.8. La jonction de Schottky empêche les électrons de passer du métal au SC dans le cas où il est dopé n, et les trous de passer du SC au métal dans le cas où il est dopé p. Ce mécanisme limite suffisamment le passage des électrons au travers de l'interface pour éviter le court-circuit de la cellule. La plupart des ouvrages cités dans cette revue obtenait des tension supérieures à 1 V lors d'un fonctionnement en circuit ouvert d'une PAC, ce qui démontre de façon satisfaisante que les pertes par court-circuit n'étaient pas importantes. Une première approximation de la barrière de potentiel est de $q(\phi_m - \chi)$ pour un semiconducteur dopé n et de $E_G - q(\phi_m - \chi)$ pour un semiconducteur dopé p. Le calcul plus complet de la barrière de potentiel dépasse le cadre de cette revue de littérature. Il est bien détaillé par Sze et Kwok [101] ainsi que par Streetman et Kumar [102].

Les cellules sans électrolytes bénéficient de plusieurs avantages quand on les compare aux cellules à oxyde solide. Premièrement, l'utilisation d'une couche semiconductrice augmente grandement la TPB, car toute la couche centrale contient des porteurs ioniques et électroniques. Il suffit donc de la rendre suffisamment poreuse pour avoir une surface de contact effective énorme. Deuxièmement, leur performance à plus basse température sont meilleures. Les meilleurs exemples sont Liu et al. [95] et Qiao et al. [89], qui ont récemment obtenu une densité de puissance de plus d'un watt par cm^2 à l'aide de PAC à "électrolyte" semiconducteur, opérant à une température de 550°C. À titre de référence, une densité d'un watt par cm^2 est un résultat très élevé pour une SOFC utilisant le YSZ ou du ceria dopé comme électrolyte, même à des températures de 650 à 1000°C [69,103]. Troisièmement, on prévoit que les cellules sans électrolytes seront plus simples à fabriquer [69, 93, 96, 99] puisqu'elles contiennent moins de couches distinctes et que les procédés de fabrication pour les semiconducteurs sont très bien développés. Il s'agit d'une façon de penser nouvelle qui semble prometteuse, mais qui est évidemment loin de la commercialisation et de la fabrication en masse. Elle est marquée par



(a) SC dopé n (b) SC dopé p

FIGURE 3.8 Structure de bande à la jonction métal-semiconducteur lors de la formation de jonction de Schottky pour un semiconducteur dopé n et p. Notation : q est la charge d'un électron, ϕ_m est l'affinité électronique du métal, χ est l'affinité électronique du semiconducteur, W est son travail de sortie, E_G est son énergie de gap, E_C est le niveau d'énergie de sa bande de conduction, E_F est son niveau de Fermi, E_V est le niveau d'énergie de sa bande de valence.

un prix de fabrication potentiellement très bas (quand la technologie sera mature), une haute densité de puissance, un haut rendement (si on se fie aux SOFC et SOEC) et une capacité à valoriser de la chaleur due à sa haute température d'opération.

3.2 Modèle d'électrolyseur en régime transitoire

Il y a plusieurs approches pour modéliser un électrolyseur. Chacune de ces stratégies a des avantages et des inconvénients. Il est donc essentiel de bien cadrer nos besoins afin de sélectionner la méthode appropriée. Ce projet est parmi les premiers contacts du laboratoire de supraconductivité et magnétisme (LSM) avec l'hydrogène comme vecteur énergétique. En plus d'un intérêt technique, il a pour objectif d'explorer les technologies entourant les piles à combustible, l'électrolyse de l'eau et le rôle technologique, économique et environnemental de l'hydrogène au Québec. Finalement, les projets de recherche d'envergure sur l'hydrogène au laboratoire et chez nos partenaires de recherche comme l'IREQ sont encore à leurs débuts au moment de rédiger ce mémoire. Comme on cherche à développer un modèle qui sera éventuellement intégré aux simulations du réseau électrique d'Hydro-Québec, celui-ci doit être assez rapide. Il faut donc miser sur une stratégie de modélisation relativement simple, qui peut être adaptée à différents électrolyseurs sans trop de travail et qui ne requiert pas une charge de

calcul trop élevée. L'aspect le plus important à modéliser est le comportement électrique et la production d'hydrogène d'un électrolyseur en régime transitoire. Le BOP (Balance Of Plant, ou équipement auxiliaire), comme les pompes et déshumidificateurs, seront aussi inclus dans la modélisation afin de prendre en considération l'ensemble du matériel nécessaire à l'électrolyse. La modélisation de ces composantes pourra toutefois être plus simple, comme cette étude se concentre sur l'électrolyseur en tant que tel. Afin de simplifier le modèle, la température pourra être considérée constante et les phénomènes issus de l'historique de fonctionnement complexe, comme l'accumulation de gaz, l'usure ou la surchauffe, pourront être ignorés. On cherche un modèle simple, reproduisant fidèlement le comportement de l'électrolyseur sur une courte échelle de temps qui puisse facilement être adapté à différents électrolyseurs, pour lesquels le fonctionnement physique, la puissance et la géométrie peuvent varier.

3.2.1 Modélisation par équations différentielles

Une première approche consiste à simuler directement les équations différentielles qui décrivent les phénomènes physiques expliquant le fonctionnement d'un électrolyseur. Il s'agit par exemple de simulations en différences finies, en volumes finis ou en éléments finis. Des modélisations COMSOL© utilisant cette approche existent déjà [104–106]. Il est clair que l'on peut se fier aux résultats des simulations utilisant ce type d'approche, car elles tentent de reproduire le plus fidèlement possible les phénomènes de transport et d'électrochimie qui expliquent le fonctionnement réel d'un électrolyseur. Cependant, même ces simulations qui tentent d'entrer le plus possible dans les détails doivent se résoudre à utiliser des modèles empiriques pour décrire certains comportements comme l'adsorption aux électrodes, le transport de fluides dans une matrice poreuse ou les réactions chimiques. De plus, comme elles prennent directement en compte la géométrie de l'empilement ou des cellules, les modélisations sont difficilement généralisables et il est nécessaire de recommencer une grande partie du travail de modélisation quand on change d'électrolyseur. Il s'agit aussi de simulations qui peuvent être lentes puisqu'un grand nombre de calculs sont nécessaires pour reproduire toute la physique de la composante. Ce genre de modélisation est intéressant quand on cherche à simuler avec précision le comportement d'un électrolyseur spécifique et qu'on s'intéresse à son comportement dans des contextes particuliers ou aux valeurs physiques de flux, de température ou de concentration à des endroits précis dans l'électrolyseur. Il est aussi possible de modéliser certains comportements plus complexe, comme l'accumulation de gaz ou la surchauffe, lorsqu'on utilise cette méthode. Ce type de modélisation n'est pas adapté à notre projet, car il est difficile de l'adapter à différents électrolyseurs, que son temps de calcul est assez long et qu'il n'est pas nécessaire pour les besoin du projet d'avoir ce degré de précision.

3.2.2 Modélisation par schéma-bloc

Les modèles de simulation par schéma-bloc simulent l'électrolyseur par morceaux, comme leur nom le suggère. Cette méthode a été implémentée sur Simulink [107–109]. Chaque bloc représente le fonctionnement d'une partie de l'électrolyseur, comme une électrode, la membrane électrolytique ou une partie du BOP. Chaque bloc reçoit un ensemble de paramètres en entrée et calcule, à l'aide d'une méthode empirique, d'équations dérivées de la théorie ou d'un mélange des deux, un certain nombre de variables en sortie. Les blocs peuvent utiliser des méthodes différentes pour faire leurs calculs. Leur comportement interne est indépendant des autres blocs. Ainsi, un schéma de modélisation général peut être réutilisé d'un électrolyseur à l'autre en adaptant les blocs qui ont un comportement différent. Le travail de caractérisation des paramètres des modèles empiriques peut être long et complexe, mais cette méthode permet une grande flexibilité dans la précision du modèle et a toujours une bonne capacité d'adaptation.

3.2.3 Modélisation par circuit équivalent

Des modèles de circuit équivalent pour une pile à combustible PEM ont été développés dans le passé. La plupart des modèles présentent des circuits capacitifs [108, 110–112]. Certains articles proposent des modèles plus complexes, incluant des transistors et des inductances dans [113] ou des diodes et des transformateurs dans [114]. Les modèles plus complexes permettent souvent de traiter le comportement de la PAC ou de l'électrolyseur sur une plus longue échelle de temps que les modèles plus simples en prenant en compte la dépendance en température du système. Les modèles supposent généralement que :

1. La phase de l'eau est uniforme dans l'espace, par région
2. La température est constante dans le temps et uniforme dans l'espace
3. Les différentes couches de l'empilement (PAC ou CE) et régions sont homogènes et isotropes
4. Les couches catalytiques sont très minces et peuvent être considérées d'épaisseur nulle
5. Les membranes sont étanches au gaz
6. Les résistances électriques aux contact sont négligeables
7. La densité de courant est uniforme dans les collecteurs

Hinaje et al. [110] utilisent un modèle 2D par éléments finis sur COMSOL Multiphysics© comme référence et le compare à un modèle par circuit équivalent afin d'en valider la précision. Similairement, Wang et al. [108] utilisent un modèle *Simulink* en schéma-bloc et des

résultats expérimentaux pour valider ses résultats sur une courte et longue échelle de temps. Finalement, Reggiani et al. [111] et Amphlett et al. [112] comparent leur modèle avec des résultats expérimentaux pour vérifier leur précision sur une courte échelle de temps. Dans tous les cas, le modèle prédit bien le comportement d'une PAC.

Une version simplifiée des modèles capacitifs, similaire à [111] et [112], a été employée pour modéliser un électrolyseur PEM sur une courte échelle de temps [115, 116]. Le circuit, qui consiste en une différence de potentiel en série avec une résistance et deux paires RC parallèles, est illustré à la Figure 3.9. Les condensateurs représentent la capacité de double couche (double layer capacitance) et les résistances représentent les pertes thermiques à l'anode et à la cathode. Comme le fonctionnement des électrolyseurs en général est similaire, surtout en prenant en compte les hypothèses de travail utilisées, le modèle devrait pouvoir être utilisé pour modéliser d'autres types d'électrolyseurs (comme des électrolyseurs alcalins, à acide phosphorique, à oxyde solide, etc.).

3.2.4 Conclusions

Les modélisations par circuit équivalent et par schéma-bloc semblent les plus appropriées. Elles permettent une caractérisation rapide et facilement adaptable à pratiquement n'importe quel système d'électrolyse, quel que soit sa géométrie, son électrolyte et sa puissance. La simulation d'un tel modèle est beaucoup plus rapide qu'une résolution des équations différentielles régissant la physique du système. Le modèle est aussi plus facilement adaptable qu'une modélisation par équations différentielles. En particulier, un circuit similaire à celui illustré à la Figure 3.9 reproduit bien les mesures d'électrolyseur PEM sur une courte échelle de temps, tout en restant simple. Une série de mesures permet d'identifier directement la valeur des composantes du circuit afin qu'il représente un électrolyseur donné, ce qui ne serait pas aussi simple avec des circuits plus complexes comme ceux utilisés par Hinaje et al. [110]

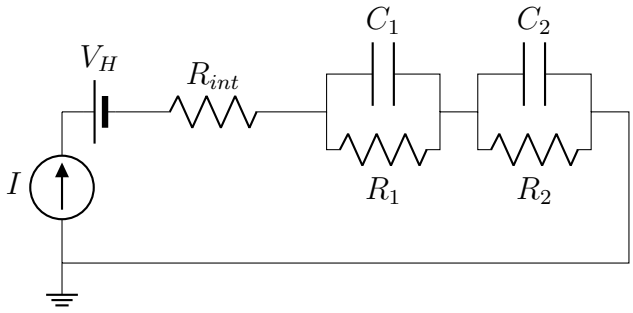


FIGURE 3.9 Circuit électrique équivalent pour un électrolyseur adapté à une courte échelle de temps, à température constante (2 paires RC).

et Wang et al. [108]. Un modèle par schéma-bloc sera aussi présenté. Le modèle a été adapté à partir du modèle de PAC de Motapon et al. [109].

CHAPITRE 4 MODÉLISATION PAR UN CIRCUIT ÉQUIVALENT

4.1 Présentation du modèle de circuit équivalent

Le circuit équivalent retenu est composé d'une source de tension (V_H), en série avec une résistance (R_{int}) et des paires RC parallèles. Comme le nombre de paires RC varie d'une référence à l'autre (1 paire RC dans Amphlett et al. [112], 2 paires dans Guilbert et al. [115] et Hernandez et al. [116]), il sera intéressant de varier le nombre de paires RC dans le modèle. le nombre de paires RC utilisées sera défini comme N. La Figure 4.1 illustre ce circuit. Si les effets en régime transitoire sont négligeables, $N = 0$ devrait suffire à bien décrire le système. Si les valeurs de résistance et de capacité des deux électrodes sont similaires, $N = 1$ devrait être suffisant. On prévoit que $N = 2$ soit nécessaire afin de modéliser correctement l'anode et la cathode des cellules de l'électrolyseur avec leurs propriétés respectives. Des analyses avec $N > 2$ seront faites afin de vérifier si l'ajout de paires RC supplémentaires améliore ou non la modélisation.

4.2 Comportement en régime stationnaire

En régime stationnaire, les condensateurs se comportent comme des circuits ouverts. On peut donc traiter le circuit comme s'il avait la forme présentée à la Figure 4.2. Il s'agit d'un circuit résistif avec une différence de potentiel fixe et une source de courant. Sa réponse est :

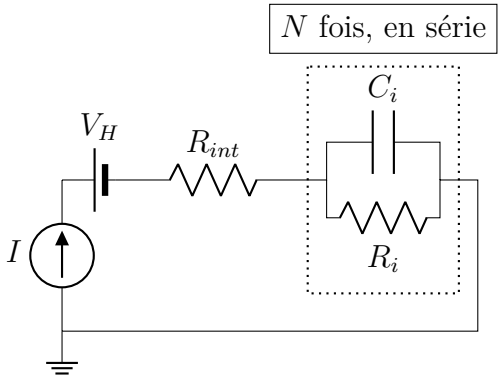


FIGURE 4.1 Circuit électrique équivalent adapté à une courte échelle de temps, pour un électrolyseur opérant à température constante (N paires RC).

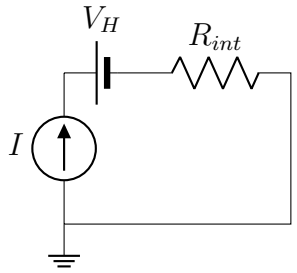


FIGURE 4.2 Circuit électrique équivalent pour un électrolyseur en régime stationnaire opérant à température constante.

$$V = V_H + I\left(R_{int} + \sum_{i=1}^{N} R_i\right). \tag{4.1}$$

4.3 Réponse transitoire

En régime transitoire, les condensateurs jouent un rôle important. Considérons un circuit général qui comporte N paires RC. En prenant une valeur de N variable, on peut considérer simultanément les circuits équivalents associés à chaque valeur de N. Leurs valeurs de résistance et de capacité seront respectivement de R_i et C_i. Prenons un signal transitoire simple, soit une variation instantanée de I, le courant de la source de courant. Soit I_0, la valeur initiale de courant et I' sa valeur finale. On peut définir $\Delta I = I' - I_0$, la variation de courant. Utilisons la transformée de Laplace pour trouver la réponse du circuit à cette perturbation. Comme I_0 peut être non nul, les condensateurs peuvent avoir une charge initiale. On peut représenter cette charge initiale par une source de potentiel en série avec le condensateur. Comme chaque condensateur C_i est en parallèle avec une résistance R_i, la source de potentiel a une valeur de $I_0 R_i$. Le circuit équivalent prenant en compte ces conditions initiales est présenté à la Figure 4.3.

Le circuit peut être résolu pour trouver la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur (aux bornes de la source de courant) en appliquant le principe de superposition. Commençons par la source de courant. Les sources de potentiel sont ignorées lors de cette démarche. Il reste donc N paires RC dont l'impédance, dans le domaine de Laplace, est :

$$Z_{R\|C} = \frac{1}{\frac{1}{R_i} + sC_i} = \frac{R_i}{1 + sR_iC_i}. \tag{4.2}$$

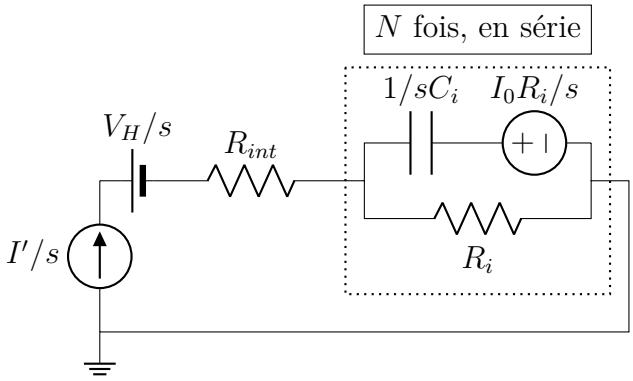


FIGURE 4.3 Circuit électrique dans le domaine de Laplace qui prend en compte les conditions initiales.

On peut donc trouver la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur générée par la source de courant I avec :

$$\begin{aligned} V_I(s) &= \frac{I'}{s}\left(R_{int} + \sum_{i=1}^{N} \frac{R_i}{1 + sR_iC_i}\right) \\ &= I'\left(\frac{R_{int}}{s} + \sum_{i=1}^{N} \frac{R_i}{s(1 + sR_iC_i)}\right) \\ &= I'\left(\frac{R_{int}}{s} + \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{R_i}{s} - \frac{R_i^2C_i}{1 + sR_iC_i}\right]\right) \qquad \text{(Fractions partielles)} \\ &= I'\left(\frac{R_{int}}{s} + \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{R_i}{s} - \frac{R_i}{s + 1/R_iC_i}\right]\right), \end{aligned} \tag{4.3}$$

Et donc, en fonction du temps (t), on a

$$\begin{aligned} v_I(t) = \mathcal{L}^{-1}\{V_I(s)\} &= \mathcal{L}^{-1}\left\{I'\left(\frac{R_{int}}{s} + \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{R_i}{s} - \frac{R_i}{s + 1/R_iC_i}\right]\right)\right\} \\ &= I'\left(R_{int} + \sum_{i=1}^{N} \left[R_i - R_i e^{\frac{-t}{R_iC_i}}\right]\right). \end{aligned} \tag{4.4}$$

Ensuite, on peut résoudre N problèmes avec les sources de potentiel pour chaque capacité. Comme la source de courant est nulle pour ce test, on peut considérer le potentiel aux bornes du circuit présenté à la Figure 4.4.

Avec un diviseur de tension, on obtient l'équation suivante :

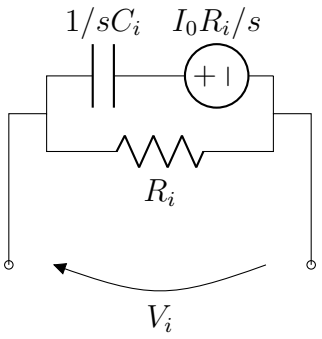


FIGURE 4.4 Circuit électrique dans le domaine de Laplace d'une paire RC lors de la résolution de la source de potentiel associée aux conditions initiales de son condensateur.

$$\begin{aligned} V_i(s) &= \frac{R_i}{R_i + \frac{1}{sC_i}} \frac{I_0 R_i}{s} \\ &= I_0 \frac{R_i^2}{s(R_i + \frac{1}{sC_i})} \\ &= I_0 \frac{R_i^2}{sR_i + \frac{1}{C_i}} \\ &= I_0 \frac{R_i}{s + \frac{1}{R_i C_i}}, \end{aligned} \tag{4.5}$$

et donc

$$\begin{aligned} v_i(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{V_i(s)\right\} &= \mathcal{L}^{-1}\left\{I_0 \frac{R_i}{s + \frac{1}{R_i C_i}}\right\} \\ &= I_0 R_i e^{\frac{-t}{R_i C_i}}. \end{aligned} \tag{4.6}$$

Finalement, la différence de potentiel V_H augmente directement le potentiel aux bornes de l'électrolyseur. Sa valeur peut simplement être additionnée aux termes calculés ci-dessus. On a donc la différence de potentiel totale suivante :

$$v(t) = V_H + I'\left(R_{int} + \sum_{i=1}^{N} R_i\right) - \Delta I \sum_{i=1}^{N} R_i e^{\frac{-t}{R_i C_i}}. \tag{4.7}$$

CHAPITRE 5 MODÉLISATION PAR UN SCHÉMA-BLOC

5.1 Présentation du modèle schéma-bloc

Le modèle utilisé a été adapté du modèle de Motapon Njoya et al. [109]. Ce modèle permet de reproduire le comportement d'une PAC à oxyde solide, à membrane d'échange de proton ou à électrolyte alcalin. Les paramètres du modèle peuvent être déterminés à partir de la fiche technique de la pile qu'on cherche à modéliser. La Figure 5.1 présente le schéma du modèle de PAC. La tension est générée par la source E, dont la valeur est

$$E = E_{oc} - N_c A \ln\left(\frac{i_{el}}{i_0}\right) \cdot \frac{1}{s\tau/3 + 1} \tag{5.1}$$

où E_{oc} est la tension en circuit ouvert, N_c est le nombre de cellules de la PAC, A est la pente de l'équation de Tafel, τ est le temps de réponse (à 95% de la valeur finale), i_{el} est le courant circulant dans la pile et i_0 est le courant d'échange. Le deuxième terme est multiplié par une fonction de transfert qui reproduit le délai de réponse de la PAC en régime transitoire de façon similaire à une paire RC (dans un circuit équivalent). Le terme $N_c A \ln\left(\frac{i_{el}}{i_0}\right)$ est associé aux réactions chimiques ayant lieu aux électrodes. La résistance R_{int} reproduit les pertes ohmique. Les pertes de concentration ne sont pas considérées dans le modèle simplifié. Un modèle détaillé a été développé par Motapon Njoya et al. [109], mais il n'est pas présenté dans ce document.

Le fonctionnement d'une PAC et d'un électrolyseur est très semblable. La différence principale pour ce genre de modélisation est que la réaction d'oxydo-réduction devient une charge au lieu d'être une source. On peut simplement inverser le sens de la source de tension E

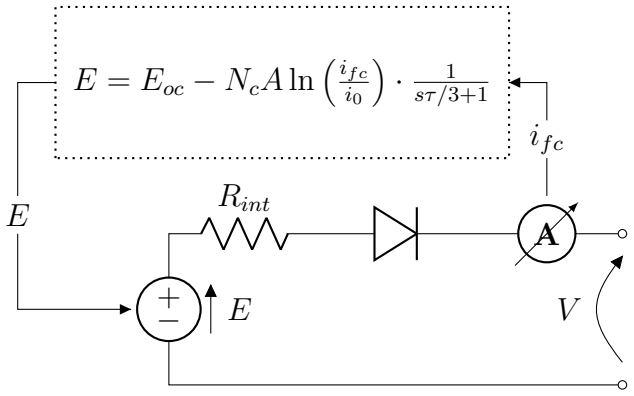


FIGURE 5.1 Modèle simplifié d'une PAC.

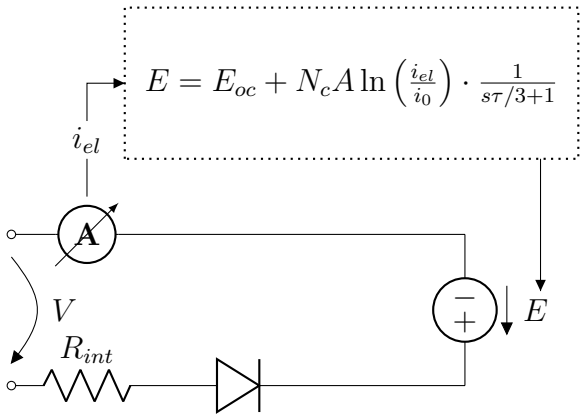


FIGURE 5.2 Modèle simplifié d'un électrolyseur.

dans le schéma électrique pour modéliser cela. Comme les pertes d'activation demeurent des pertes, il faut aussi changer le signe du terme correspondant lors du calcul de E. L'équation correspondant à l'opération en mode électrolyseur est donc

$$E = E_{oc} + N_c A \ln\left(\frac{i_{fc}}{i_0}\right) \cdot \frac{1}{s\tau/3+1}. \tag{5.2}$$

La Figure 5.2 présente le modèle d'électrolyseur adapté à partir du modèle de PAC. Le terme $N_c A \ln\left(\frac{i_{fc}}{i_0}\right) \cdot \frac{1}{s\tau/3+1}$ a un effet similaire à celui d'une paire RC dans le modèle par circuit équivalent (voir section 4). La différence principale entre le comportement des deux modèles est que l'amplitude du terme transitoire varie proportionnellement au courant dans le modèle par circuit équivalent, alors qu'elle varie logarithmiquement dans le modèle par schéma-bloc. Outre cette différence, leur comportement devrait être identique.

La tension V en régime permanent est donc donnée par

$$V = E + R_{int} i_{el} = E_{oc} + N_c A \ln\left(\frac{i_{el}}{i_0}\right) + R_{int} i_{el}. \tag{5.3}$$

Une autre différence entre le modèle par circuit équivalent et le modèle par schéma-bloc présenté ici est la façon spécifier les paramètres dans le modèle. À partir de la fiche technique ou de tests expérimentaux simples, on doit extraire

1. la tension à 0 et 1 A (E_{oc} et V_1),
2. la tension et le courant à un point d'opération nominal (V_{nom} et I_{nom})
3. et la tension et le courant au point d'opération maximal (V_{max} et I_{max}).

Le point d'opération nominal correspond à un point de la courbe de polarisation dans le

régime ohmique (la région linéaire de la courbe de polarisation). À partir des lectures de courant, on a

$$V_1 = E_{oc} + N_c A \ln\left(\frac{1}{i_0}\right) + R_{int}, \tag{5.4}$$

$$V_{nom} = E_{oc} + N_c A \ln\left(\frac{I_{nom}}{i_0}\right) + R_{int} I_{nom}, \tag{5.5}$$

et

$$V_{max} = E_{oc} + N_c A \ln\left(\frac{I_{max}}{i_0}\right) + R_{int} I_{max}. \tag{5.6}$$

À partir de ces équations, on doit identifier les paramètres N_c, A, R_{int} et i_0 (On peut traiter N_c et A comme un seul paramètre à déterminer, car ils sont uniquement présents comme un produit). À partir de l'équation (5.4), on obtient

$$N_c A \ln\left(\frac{1}{i_0}\right) = V_1 - E_{oc} - R_{int}. \tag{5.7}$$

À partir de l'équation (5.5), on obtient

$$N_c A \ln\left(I_{nom}\right) = V_{nom} - E_{oc} - R_{int} I_{nom} - N_c A \ln\left(\frac{1}{i_0}\right). \tag{5.8}$$

On peut remplacer le dernier terme par l'équation 5.7 pour obtenir

$$N_c A \ln\left(I_{nom}\right) = V_{nom} - V_1 - R_{int}(I_{nom} - 1), \tag{5.9}$$

et donc

$$R_{int} = \frac{V_{nom} - V_1 - N_c A \ln(I_{nom})}{I_{nom} - 1}. \tag{5.10}$$

La même démarche, avec l'équation (5.6) nous donne

$$R_{int} = \frac{V_{max} - V_1 - N_c A \ln(I_{max})}{I_{max} - 1}. \tag{5.11}$$

À partir de (5.10) et (5.11), on a

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{V_{nom} - V_1 - N_c A \ln(I_{nom})}{I_{nom} - 1} - \frac{V_{max} - V_1 - N_c A \ln(I_{max})}{I_{max} - 1}, \\
0 &= \frac{[V_{nom} - V_1 - N_c A \ln(I_{nom})](I_{max} - 1) - [V_{max} - V_1 - N_c A \ln(I_{max})](I_{nom} - 1)}{(I_{nom} - 1)(I_{max} - 1)}, \\
0 &= [V_{nom} - V_1 - N_c A \ln(I_{nom})](I_{max} - 1) - [V_{max} - V_1 - N_c A \ln(I_{max})](I_{nom} - 1),
\end{aligned} \tag{5.12}
$$

et donc

$$
N_c A = \frac{(V_{nom} - V_1)(I_{max} - 1) - (V_{max} - V_1)(I_{nom} - 1)}{\ln(I_{nom})(I_{max} - 1) - \ln(I_{max})(I_{nom} - 1)}. \tag{5.13}
$$

Il ne reste plus qu'à d'isoler i_0 dans l'équation (5.4) pour trouver

$$
i_0 = \exp\left(\frac{E_{oc} + R_{int} - V_1}{N_c A}\right). \tag{5.14}
$$

L'équation (5.13) permet de calculer $N_c A$ à partir des valeurs de tensions et de courants mesurés. Ensuite, on peut utiliser l'équation 5.10 pour calculer R_{int} à partir des valeurs mesurées et de $N_c A$. Finalement, l'équation 5.14 permet de calculer i_o.

CHAPITRE 6 CARACTÉRISATION D'UN ÉLECTROLYSEUR EN RÉGIME TRANSITOIRE

6.1 Présentation du montage expérimental

Un banc de test d'électrolyseur a été mis en place afin de caractériser son comportement électrique transitoire et sa production d'hydrogène. Cela assure l'accès rapide à des données expérimentales fiables et adaptées aux besoins de la modélisation. Le système est composé d'un électrolyseur alkalin SHC-300 produisant jusqu'à 310 ml/min d'hydrogène, avec comme électrolyte une solution de KOH à 320 g/L. Cet électrolyseur a une seule cellule d'électrolyse. Au lieu d'utiliser la boîte d'alimentation fournie avec l'électrolyseur, les électrodes sont connectées à une source programmable TDK-Lambda GEN1500W, contrôlée par Labview à l'aide d'un programme développé spécifiquement pour les besoins de l'expérience. Celui-ci permet de contrôler manuellement le courant, pouvant aller jusqu'à 45 A, et la tension, pouvant aller jusqu'à 5 V. On fixe simplement la valeur maximale de tension et de courant que la source peut fournir.

L'acquisition des données électriques peut être faite de deux façons. On peut prendre la tension et le courant fournis par la source directement, ce qui permet une résolution temporelle d'environ 3.5 prises de données par seconde quand on mesure le flux d'hydrogène. C'est un rythme d'acquisition tout à fait suffisant pour les expériences à réponse plus lente comme le comportement en régime stationnaire ou lors d'une lente montée en puissance. Sinon, il est aussi possible de déterminer le potentiel aux bornes de l'électrolyseur à l'aide d'une carte d'acquisition de National Instrument USB-6009. Cette méthode de mesure a un rythme d'acquisition plus rapide, c'est-à-dire environ 10 points par seconde quand on ne lit pas le flux d'hydrogène. Elle ne permet cependant pas de mesurer le courant passant à travers l'électrolyseur. Cette méthode est adaptée pour les régimes transitoires qui demandent une haute résolution temporelle et pour lesquelles les valeurs de production d'hydrogène et de courant sont superflues. Bien sûr, dans une deuxième phase d'un tel projet, une instrumentation plus rapide pourrait facilement être mise en place au besoin.

La température de la cellule d'électrolyse est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé contre la cellule d'électrolyse. Il est isolé électriquement de l'anode par du ruban adhésif électrique. Le signal mesuré par le thermocouple est ensuite interprété par une puce Adafruit AD8495. Un ventilateur a été installé sur le boîtier de l'électrolyseur afin de contrôler la température.

(a) (b) (c)

FIGURE 6.1 Électrolyseur SHC-300 modifié pour nos besoins : (a) avec le boîtier fermé, vue de face côté gauche, et avec ventilateur ajouté. (b) avec le boîtier ouvert, vue du côté gauche, avec le thermocouple collé sur la cellule d'électrolyse. (c) avec le boîtier ouvert, vue du côté droit, avec les câbles de la source qui entrent vers la cellule d'électrolyse.

Le flux d'hydrogène est mesuré par une valve de contrôle de flux de masse SFC5500 produite par Sensirion et calibrée pour le dihydrogène. Celle-ci est contrôlée à l'aide de la librairie python *sensirion-shdlc-sfc5xxx*, développée par le manufacturier lui-même. Les mesures de flux d'hydrogène sont précises à 3% selon le manufacturier [117].

6.2 Analyse des résultats

La caractérisation des paramètres du circuit équivalent demande deux essais expérimentaux. Premièrement, une mesure en régime stationnaire de la courbe I-V permet d'identifier le potentiel V_H et la résistance totale $R_{tot} = R_{int} + \sum R_i$. Ensuite, une mesure en régime transitoire permet de trouver les R_i et les C_i à l'aide des amplitudes et des temps caractéristiques des formes d'onde mesurées.

6.2.1 Régime stationnaire

Afin de caractériser le comportement en régime stationnaire de l'électrolyseur, des mesures de courbes de polarisation I-V ont été prises. La Figure 6.2 montre une courbe de polarisation typique. La pente initiale est plus élevée au départ à cause des pertes d'activation, puis la courbe atteint un comportement linéaire associé aux pertes ohmiques. Le potentiel aux bornes de l'électrolyseur ainsi que le courant circulant dans celui-ci ont été mesurés directement à l'aide du monitoring interne de la source DC TDK-Lambda. Des rampes de courant allant de 0 à 45 A, non-limitées en tension et de différentes durées ont été effectuées. La Figure 6.3 présente un exemple de résultat. Les autres résultats sont disponibles à l'annexe

A. La méthode des moindres carrés a été utilisée pour déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine d'une droite affine. L'augmentation de tension à haut courant est associée aux pertes par concentration. Elle n'est donc pas prise en compte lors du calcul des paramètres, comme les pertes par concentration ne sont pas prises en compte par les modèles présentés. Similairement, les valeurs à bas courant ne sont pas prises en compte lors de la caractérisation du modèle par circuit équivalent, car elles sont associées aux pertes d'activation. Les régressions sont présentées à la Figure 6.4. On observe que les valeurs d'ordonnée à l'origine et de pente des rampes sont similaires d'une répétition à l'autre, assurant une bonne confiance dans les résultats trouvés. Les différences entre les tests sont attribués principalement à la différence de température, car les plus longues durées d'essai entraînent plus de chauffe de la cellule d'électrolyse. À partir de l'équation (4.1), on trouve que la pente vaut R_{tot} et que l'ordonnée à l'origine vaut V_H.

Le Tableau 6.1 présente les valeurs de R_{tot} et de V_H obtenus à partir de la courbe de polarisation I-V et de l'équation (4.1) pour des rampes de courant d'une durée de 10, 15, 30, 60, 120, 240 et 600 secondes. L'incertitude associée à la régression linéaire est toujours plus faible que l'incertitude associée au moyennage de plusieurs prises de données.

On prévoit que le flux d'hydrogène produit soit proportionnel au courant circulant dans l'électrolyseur. La Figure 6.5 montre le flux d'hydrogène mesuré en fonction du courant lors d'une rampe de 10 minutes. On observe bel et bien une relation linéaire entre le flux et le courant. Comme l'hydrogène doit voyager des électrodes à la valve avant d'être mesuré, il peut y avoir un délai. On s'intéresse donc à la pente de la régression linéaire pour analyser la relation entre la production d'hydrogène et le courant fourni. Le Tableau 6.2 présente la pente de la relation du flux d'hydrogène mesuré et du courant pour des rampes de différentes durées.

La valeur de la pente de la relation entre la quantité d'hydrogène produit et le courant envoyé peut aussi être utilisé pour estimer V_H. En effet, comme la puissance consommée par la source de tension V_H représente la réaction d'électrolyse, on a $P_{H,e} = V_H I$. On peut aussi estimer la puissance chimique de l'hydrogène généré, qui devrait être inférieure à la puissance électrique consommée, en prenant l'équation suivante :

$$P_{ch} = f \rho_n \Delta G, \tag{6.1}$$

où f est le flux de dihydrogène en ml/s, ρ_n est la densité molaire du dihydrogène en mol/ml et ΔG est l'énergie libre de Gibbs de l'eau liquide en J. La valve SFC5500 fait la lecture du débit gazeux en slm (standard litre per minute). Il faut donc faire la conversion suivante :

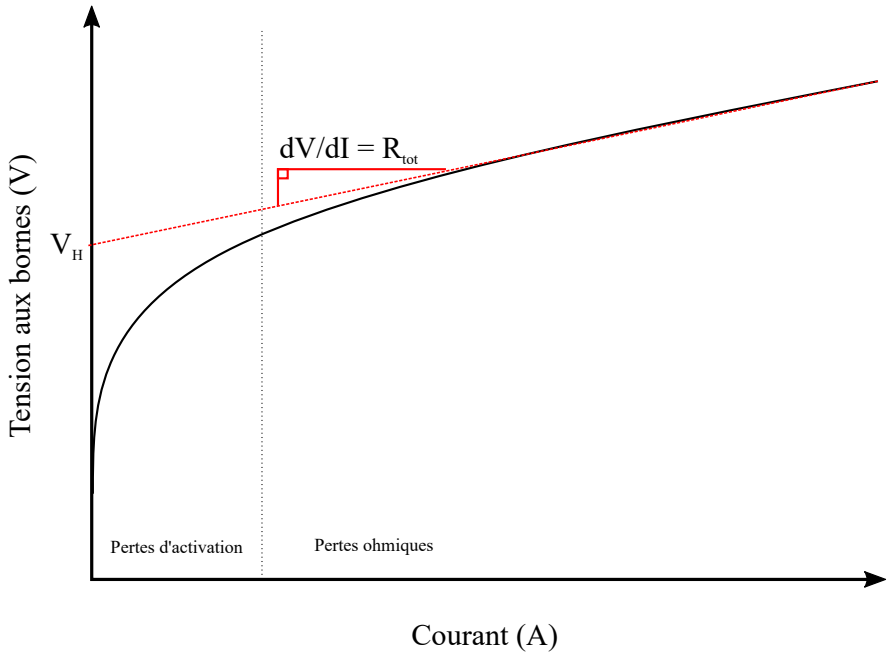


FIGURE 6.2 Courbe de polarisation I-V typique d'un électrolyseur

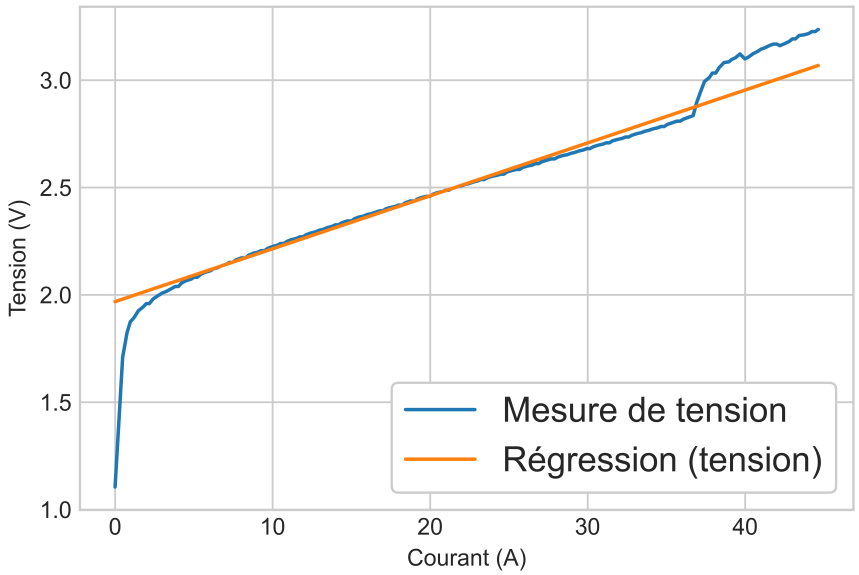


FIGURE 6.3 Courbe de polarisation I-V mesurée. La durée de la rampe de courant est de 60 secondes.

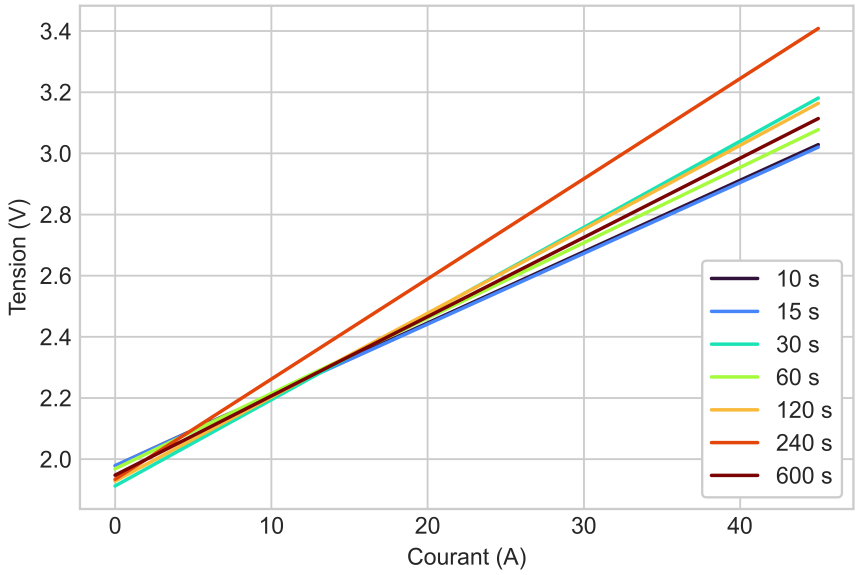


FIGURE 6.4 Regression linéaire des courbes de polarisation mesurées pour différentes durées de rampe de courant.

TABLEAU 6.1 Valeurs de la source de tension V_H et de la résistance totale selon les mesures en régime stationnaire.

Durée de la rampe (s)	V_H **(V)**	R_{tot} **(mΩ)**
10	1,98	23
15	1,98	23
30	1,91	28
60	1,97	25
120	1,93	27
240	1,93	33
600	1,95	26
Moyenne	1,95	26
Incertitude	0,02	3

TABLEAU 6.2 Valeurs de la pente de la relation entre le flux d'hydrogène mesuré et le courant envoyé dans l'électrolyseur pour différentes rampes de courant.

Durée de la rampe (s)	f/I **(slm/A)**	f/I **(m^3/(s·A))**
30	$75{\cdot}10^{-3}$	$20{,}8\ {\cdot}10^{-9}$
60	$82{\cdot}10^{-3}$	$22{,}7\ {\cdot}10^{-9}$
120	$75{\cdot}10^{-3}$	$20{,}8\ {\cdot}10^{-9}$
240	$81{\cdot}10^{-3}$	$22{,}5\ {\cdot}10^{-9}$
600	$73{\cdot}10^{-3}$	$20{,}3\ {\cdot}10^{-9}$
Moyenne	$77{\cdot}10^{-3}$	$21{,}4\ {\cdot}10^{-9}$
Incertitude	$3{\cdot}10^{-3}$	$0{,}8\ {\cdot}10^{-9}$

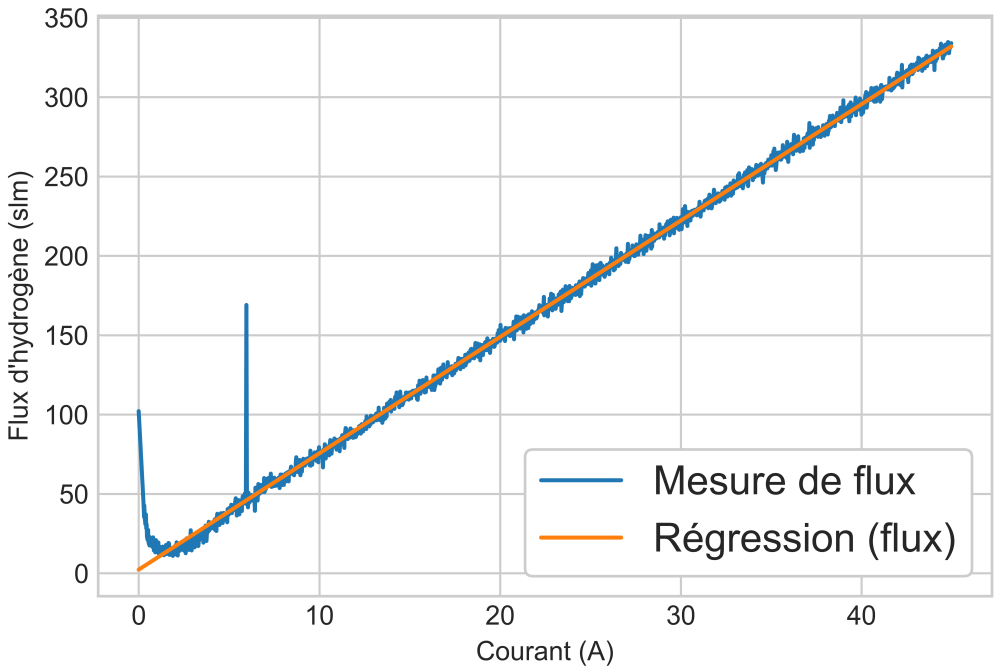


FIGURE 6.5 Flux d'hydrogène en fonction du courant lors d'une rampe de courant de 10 minutes.

$$f = \tilde{f}\frac{T}{T_{ref}}\frac{P_{ref}}{P}, \tag{6.2}$$

où $\tilde{f}$ est le débit de gaz en slm, T est la température, T_{ref} est la température de référence de 0°C (273,15 K), P est la pression et P_{ref} est la pression de référence de 100 kPa.

À partir de la loi des gaz parfaits on a :

$$\rho_n = \frac{n}{Vol} = \frac{P}{RT}\ , \tag{6.3}$$

où n est le nombre de mol, Vol est le volume occupé par le gaz, P est la pression, R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Par conséquent,

$$P_{ch} = \frac{fP\Delta G}{RT} = \frac{\tilde{f}P_{ref}\Delta G}{RT_{ref}}. \tag{6.4}$$

À partir du rapport $\eta_E = \frac{P_{ch}}{P_e}$ et de la loi de Joules $P_e = VI$, on peut estimer la quantité d'hydrogène produit par l'électrolyseur pour un courant donné, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= \frac{P_{ch}RT_{ref}}{P_{ref}\Delta G}, \\ &= \frac{\eta_E P_e RT_{ref}}{P_{ref}\Delta G}, \\ &= \frac{\eta_E V_H IRT_{ref}}{P_{ref}\Delta G}. \end{aligned} \tag{6.5}$$

On peut isoler V_H et η_E pour obtenir

$$\eta_E V_H = \frac{P_{ref}\Delta G\tilde{f}}{IRT_{ref}}. \tag{6.6}$$

À partir des prises de mesures lors des rampes de courant, on peut analyser le flux d'hydrogène mesuré à un courant donné. Le tableau 6.3 présente les valeurs de de la source de tension multipliée par le rendement de l'électrolyseur ($\eta_E V_H$) calculées à partir de l'équation (6.6). Il y a un délai entre la formation de l'hydrogène et son arrivée à la sonde qui en fait la lecture. Les rampes de courtes périodes ne seront pas utilisées pour cette analyse, car elles ne laissaient pas assez de temps pour que le gaz voyage. À partir des données recueillies, on peut estimer $\eta_E = 13,3 \pm 0,5\%$.

TABLEAU 6.3 Valeurs de la source de tension multipliée par le rendement de l'électrolyseur ($\eta_E V_H$). Les mesures de flux proviennent de rampes de courant de différentes périodes.

Durée de la rampe (s)	f/I **(m^3/(s·A))**	$\eta_E V_H$ **(V)**
30	20,8 $\cdot 10^{-9}$	0,25
60	22,7 $\cdot 10^{-9}$	0,27
120	20,8 $\cdot 10^{-9}$	0,25
240	22,5 $\cdot 10^{-9}$	0,27
600	20,3 $\cdot 10^{-9}$	0,25
Moyenne	21,4 $\cdot 10^{-9}$	0,26
Incertitude	0,8 $\cdot 10^{-9}$	0,01

6.2.2 Régime transitoire

Il est nécessaire de prendre des mesures en régime transitoire afin de caractériser le comportement de l'électrolyseur après une variation de courant. Tel que présenté dans la section 4.3, le signal devrait prendre la forme d'une somme d'exponentielles décroissantes. L'amplitude des exponentielles est de R_i alors que leurs temps caractéristiques est $R_i C_i$. Des tests en échelon ont été effectués. Le courant de la source TDK-Lambda prend une valeur I_{max} pendant une période de 10 secondes, puis une valeur de I_{min}, typiquement 0 A, pendant 20 secondes. Le saut de courant est quasi-instantanné (plus rapide que le rythme d'acquisition des données utilisé). La tension n'est pas limitée par la source lors de ces expériences. Les résultats sont pris par le DAQ NI afin de maximiser le rythme d'acquisition des données. La Figure 6.6 montre la forme de courbe typique attendue. On peut observer plusieurs régimes transitoires dans la courbe de tension. Chacun des régimes correspond à la région où une des exponentielle, associée à une paire RC, domine le comportement de la courbe. En prenant plusieurs valeurs de N et en analysant la qualité du fit associé, on peut déterminer combien de régimes sont présents dans le signal, donc combien de paire RC devraient être utilisées pour modéliser l'électrolyseur.

Afin de pouvoir extraire les informations que l'on recherche, le signal brut, qui prend une forme similaire à celui présenté à la Figure 6.7a, doit être interprété. Un code python d'analyse des résultats a été développé à cette fin. En premier lieu, le programme découpe le signal brut en sections correspondant aux cycles du signal d'entrée. Si on analyse le signal lors de l'augmentation du courant, le début d'un cycle est marqué par l'augmentation du courant, passant de I_{min} à I_{max}. Sinon, le début d'un cycle est marqué par la diminution du courant, passant de I_{max} à I_{min}. Le début de chaque cycle est indiqué par une ligne pointillée dans la Figure 6.7a. Le signal de tous les cycles est ensuite superposé en prenant comme variable indépendante le temps écoulé depuis le début du cycle, tel que présenté dans la Figure 6.7b.

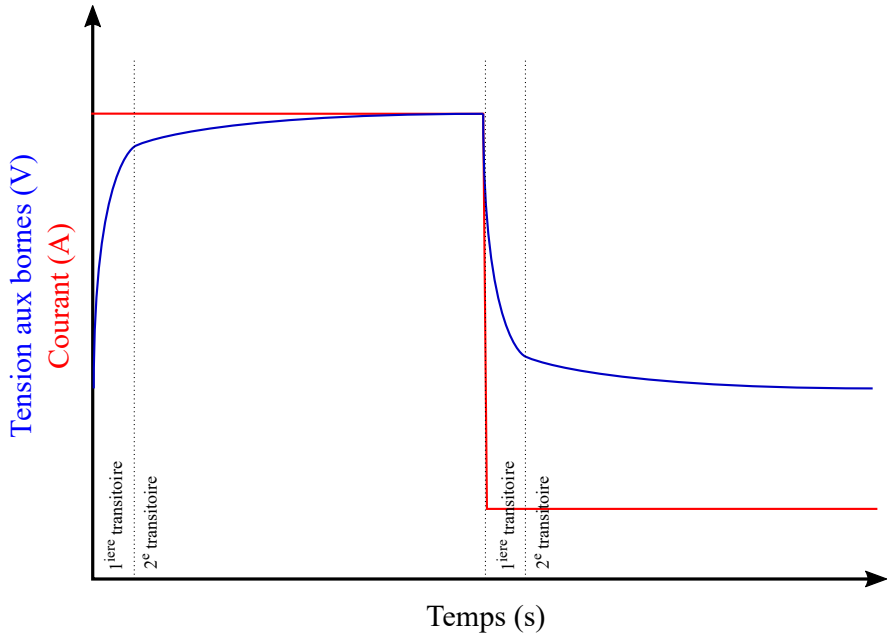
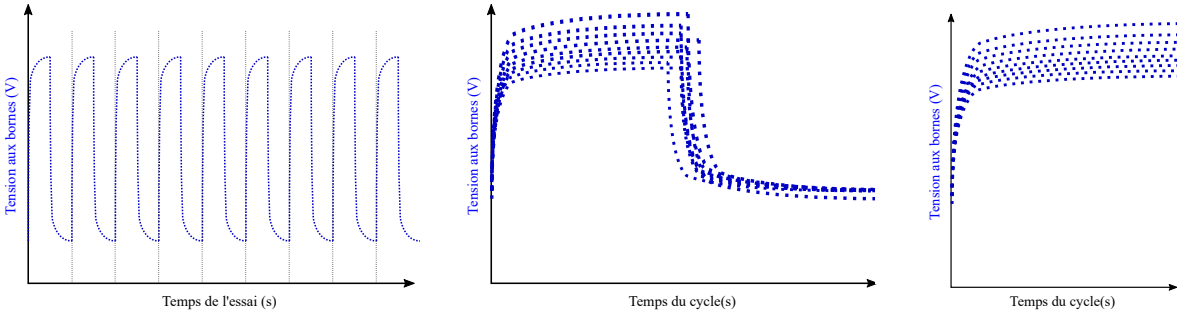


FIGURE 6.6 Courbe de la tension aux bornes (en bleu) en fonction du temps en réponse à un échelon de courant (en rouge). On observe deux régimes transitoires à chaque variation de courant. Elles sont marquées d'une ligne pointillée afin de les mettre en évidence.



(a) Signal brut (b) Signal ramené sur un cycle (c) Signal cyclique

FIGURE 6.7 Étapes du traitement de signal. Le début de chaque cycle est identifié dans la Figure (a) par une ligne pointillée. Le signal est ensuite ramené sur un cycle afin de pouvoir comparer les cycles entre eux dans la Figure (b). Une légère variation d'un cycle à l'autre donne une apparence "nuage" de point" au signal. Finalement, la seconde partie du signal est tronquée dans la Figure (c) afin d'obtenir le signal cyclique.

Ainsi, tous les cycles peuvent aisément être analysés simultanément. Seule la première moitié du cycle est d'intérêt pour l'analyse des résultats, car la seconde moitié contient la variation de courant (augmentation ou diminution) qui n'est pas à l'analyse. En conservant la première moitié du cycle, on obtient le signal cyclique pour une valeur de I_{max} et I_{min} donnée. Le signal cyclique est présenté à la Figure 6.7c.

Le modèle par circuit équivalent présenté à la Figure 4.1 prévoit que les valeurs de résistance et de capacité soient constantes peu importe le courant d'alimentation. On devrait toujours obtenir les mêmes valeurs de temps caractéristique et d'amplitude normalisée (tension normalisée par la variation de courant). En pratique, comme l'électrolyseur est un système plus complexe que le circuit équivalent avec lequel on le modélise, il est probable que les paramètres d'un essai en régime transitoire (ΔI, I_{min}, I_{max}, augmentation versus diminution du courant) aient une influence sur le temps caractéristique et l'amplitude normalisée observés. Il est donc essentiel d'analyser des résultats associés à différents paramètres d'essai. Plusieurs essais seront regroupés ensemble afin d'en tirer le comportement général de l'électrolyseur.

Il faut donc superposer les signaux cycliques d'essais utilisant des valeurs de courant différentes. En regardant l'équation (4.7), on observe que le signal a un comportement asymptotique tendant vers $V_H + I(R_{int} + R_1 + R_2)$, où I est le courant du plateau de courant (I_{max} ou I_{min}). L'information contenue dans le comportement asymptotique du signal est déjà traitée par l'analyse en régime stationnaire de l'électrolyseur. On peut donc modifier le signal de façon à ce que sa valeur tende vers 0 sans perdre d'information pertinente à notre analyse. En pratique, on soustrait approximativement la valeur vers laquelle le signal tend pour chaque cycle. Il s'agit de la valeur minimale du signal lorsqu'on analyse un signal descendant et de la valeur maximale pour un signal ascendant. La valeur du signal recalibré $\tilde{V}$ a environ la forme suivante :

$$\tilde{V} = -\Delta I \left(R_1 e^{\frac{-t}{R_1 C_1}} + R_2 e^{\frac{-t}{R_2 C_2}} \right), \tag{6.7}$$

où ΔI est la variation de courant qui survient au début du cycle. $\Delta I = I_{min} - I_{max}$ lors de l'étude d'une augmentation de courant, et $\Delta I = I_{max} - I_{min}$ lors de l'étude d'une diminution de courant. En divisant le signal obtenu par $-\Delta I$, on obtient une forme normalisée qui ne dépend plus de la variation de courant :

$$\frac{\tilde{V}}{-\Delta I} = R_1 e^{\frac{-t}{R_1 C_1}} + R_2 e^{\frac{-t}{R_2 C_2}}. \tag{6.8}$$

Cette forme permet de facilement superposer tous les résultats de test et d'ajuster les paramètres du modèle en considérant toutes les données simultanément. Le code d'analyse python fait ensuite l'ajustement de la courbe par la méthode des moindres carrés directement.

Une première vague d'essais a été faite sur l'intervalle complet (en courant) de l'électrolyseur, allant de 0 à 45 A. Le signal a été analysé lors de la diminution du courant avec un nombre de paires RC $N \in \{1, 2, 3\}$. Les Figures 6.8 à 6.10 présentent les courbes et les régressions obtenues, tandis que le tableau 6.4 présente les valeurs de résistance, de capacité et de source V_H.

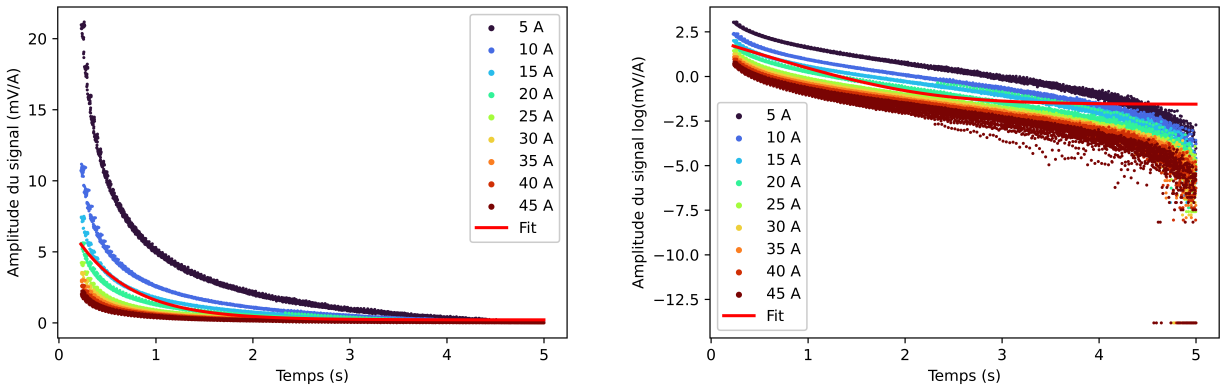
On remarque que l'incertitude sur les paramètres est très élevée pour $N = 3$. De plus, augmenter N ne change pas beaucoup la valeur de R^2, ce qui montre que le modèle ne reproduit pas vraiment mieux les données, même en augmentant le nombre de paires RC. Enfin, On remarque que l'amplitude de l'exponentielle est plus grande pour les plus faibles valeurs de courant. On peut en déduire que l'amplitude des exponentielle n'est pas réellement proportionnelle au courant. Il s'agit justement d'une des différences entre le modèle par circuit équivalent et le modèle par schéma-bloc. En effet, le modèle par schéma-bloc prédit que l'amplitude de l'exponentielle est proportionnelle à $\log(\Delta I)$. En divisant par $\log(\Delta I)$ plutôt que par ΔI dans l'équation (6.8), on obtient la figure 6.11. On remarque que l'écart entre les différentes valeurs de courant est encore présent, mais qu'il est moins important qu'en normalisant directement par le courant. Il n'y a malheureusement pas de moyen simple de modifier le circuit équivalent pour prendre en compte ce comportement. Cependant, il pourrait être intéressant de comparer des échelons de courant plus similaires pour analyser l'impact de N sur les résultats.

Une seconde vague d'essais a été faite pour les courants moyens, de 20 à 25 A. Les résultats ont été analysés en faisant varier le paramètre N de 1 à 3. Les Figures 6.12 à 6.14 présentent les courbes et les régressions obtenues. Les paramètres des composantes du circuit électriques calculés sont présentés dans le tableau 6.5.

Dans les deux essais, on observe une amélioration du coefficient de détermination R^2 entre le modèle avec $N = 1$ et $N = 2$. On n'observe pas réellement d'amélioration à ce niveau entre $N = 2$ et $N = 3$. De plus, l'incertitude relative moyenne augmente beaucoup entre $N = 2$ et $N = 3$, même si l'augmentation est moins marquée que pour les courants échelons de 5 à 45 A. La valeur de R_{int} trouvée est très proche de la valeur d'incertitude, pour $N = 3$, ce qui limite la confiance qu'on peut avoir sur la régression. Comme la confiance sur les paramètres diminue pour $N = 3$, $N = 2$ semble le plus approprié, mais $N = 1$ est aussi acceptable.

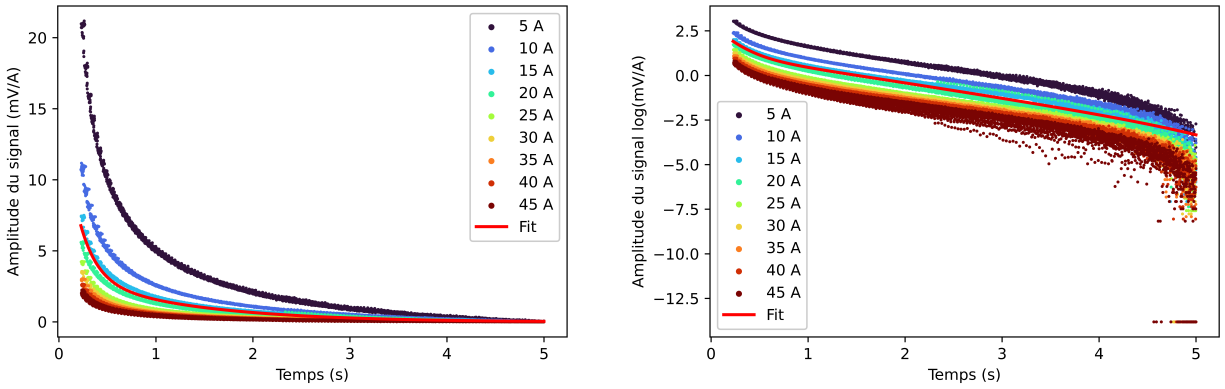
Le circuit électrique du modèle présenté a la réponse suivante à une variation de courant instantanée, tel que présenté à la section 4 :

$$v(t) = V_H + I' \left(R_{int} + \sum_{i=1}^{N} R_i \right) - \Delta I \sum_{i=1}^{N} R_i e^{\frac{-t}{R_i C_i}}.$$



(a) (b)

FIGURE 6.8 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 1$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures.



(a) (b)

FIGURE 6.9 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 2$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures.

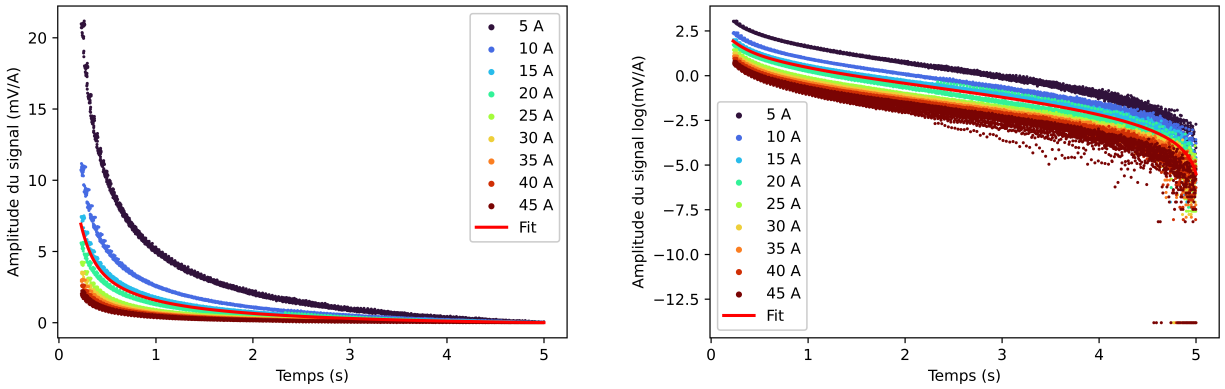


FIGURE 6.10 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 3$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures.

TABLEAU 6.4 Paramètres du circuit équivalent calculés à partir d'échelons de courant de 5 à 45 A, lors de la diminution de courant.

Paramètres	$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$
V_H (V)	1,95±0,02	1,95±0,02	1,95±0,02
R_{int} (mΩ)	23±3	13±3	6±3
R_1 (mΩ)	7,92±0,08	13,9±0,8	18±4
C_1 (F)	72±1	13±1	6±2
R_2 (mΩ)	-	3,5±0,1	4±1
C_2 (F)	-	350±20	100±50
R_3 (mΩ)	-	-	2,2±0,7
C_3 (F)	-	-	900±400
Incertitude relative moyenne	4,1%	7,7%	32,2%
R^2	0,45	0,46	0,46

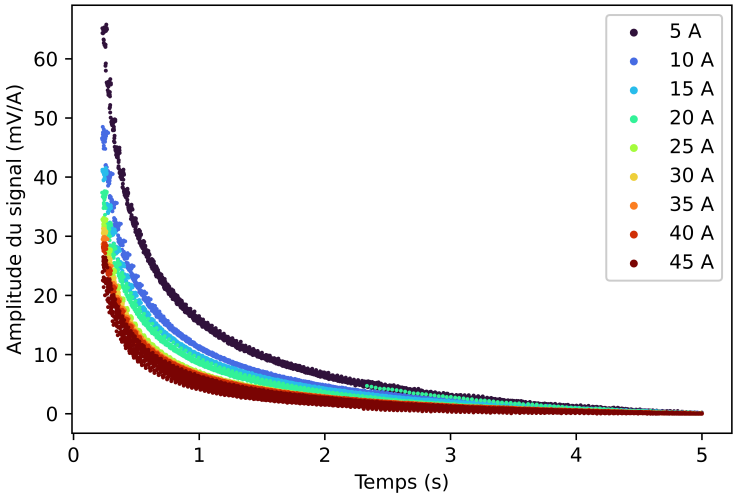


FIGURE 6.11 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A analysés lors de la diminution de courant, l'amplitude du signal est normalisé par le logarithme du courant.

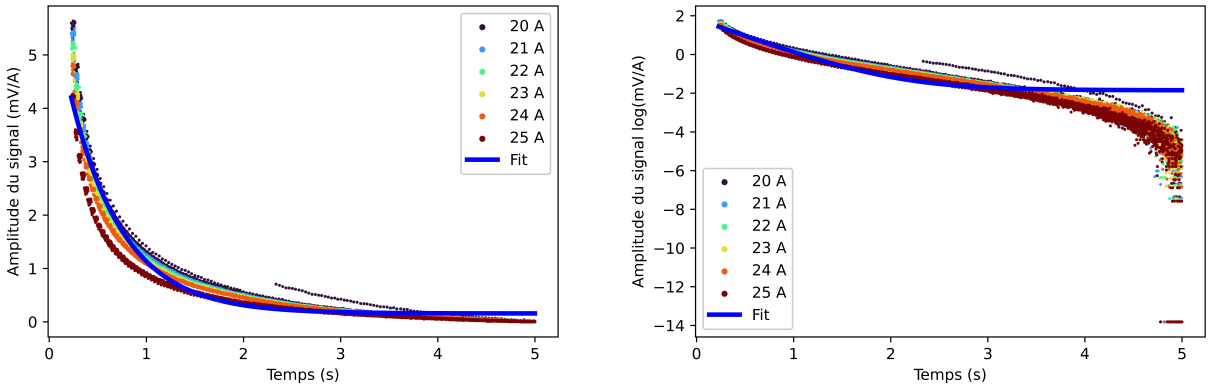
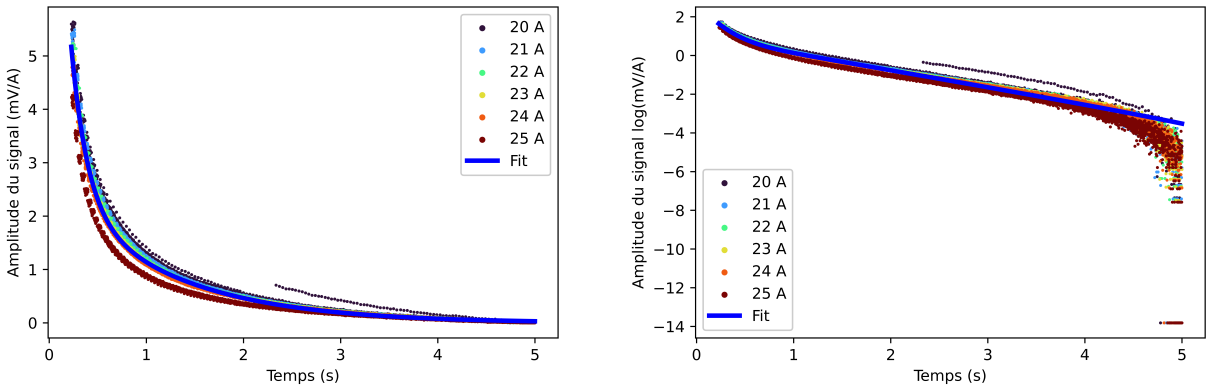
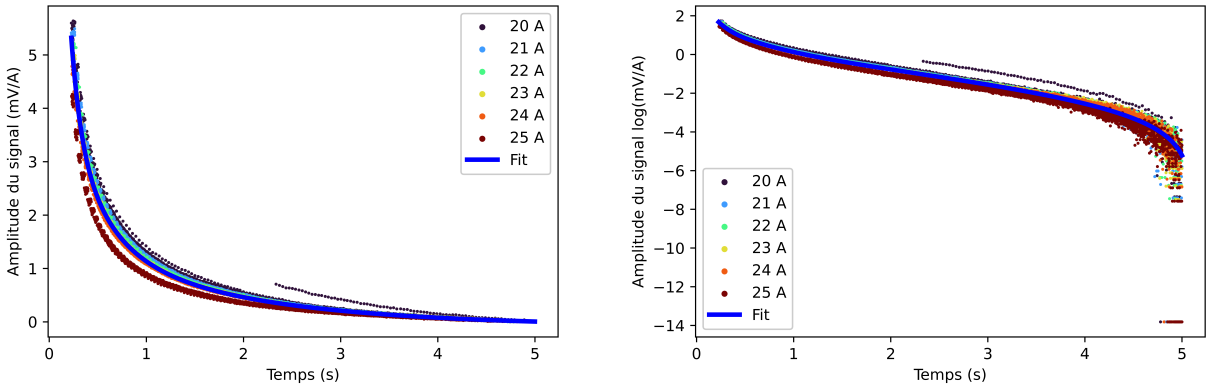


FIGURE 6.12 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 1$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures.



(a) (b)

FIGURE 6.13 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 2$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures.



(a) (b)

FIGURE 6.14 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de la diminution de courant avec $N = 3$. La Figure (a) présente le signal cyclique directement alors que la Figure (b) présente le logarithme de l'amplitude afin de mieux comparer le comportement de la régression et des mesures.

TABLEAU 6.5 Paramètres du circuit équivalent calculés à partir d'échelons de courant de 20 à 25 A, lors de la diminution de courant.

Paramètres	$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$
V_H (V)	1,95±0,02	1,95±0,02	1,95±0,02
R_{int} (mΩ)	20±3	12±3	4±3
R_1 (mΩ)	6,15±0,02	11,5±0,1	17,5±0,8
C_1 (F)	88,3±0,3	14,7±0,2	5,8±0,3
R_2 (mΩ)	-	2,63±0,01	3,8±0,2
C_2 (F)	-	441±4	100±6
R_3 (mΩ)	-	-	1,69±0,07
C_3 (F)	-	-	1010±50
Incertitude relative moyenne	4,2%	4,9%	13,3%
R^2	0,96	0,98	0,98

Comme mentionné plus haut, la tension devrait respecter cette équation peu importe le signe de ΔI. En d'autre termes, les paramètres de cette équation, mis à part ΔI, devraient être les mêmes qu'il s'agisse d'une augmentation ou d'une diminution de courant.

En pratique, les variations de température et les pertes de concentration ont rendu difficile de prendre et d'analyser certains résultats. En particulier lors d'une augmentation de courant, il arrive fréquemment que le signal ne suive pas une courbe exponentielle (ou de somme d'exponentielles) à cause d'un bruit important. De plus, des augmentation importantes de la résistance de l'électrolyseur, probablement causés par une augmentation de la température, arrivent souvent. La Figure 6.15 montre un exemple d'augmentation de tension associée à la température. Comme les effets thermiques ne sont pas traités par le modèle, il est difficile de choisir quels résultats devraient être analysés. Malgré la ventilation ajoutée dans le boîtier de l'électrolyseur et des pauses entre les prises de résultat pour permettre à la cellule d'électrolyse de retourner à température ambiante, il est difficile de conserver une température constante entre les essais. En effet, comme les pertes dissipent principalement la puissance en chaleur, un essai avec un plus grand courant a normalement une température plus élevée qu'un essai à plus bas courant.

Pour cette raison, les résultats issus de l'augmentation de courant sont moins fiables. Les Figures 6.16 et 6.17 présentent le signal cyclique lorsqu'on analyse les échelons de 5 à 45 A et de 20 à 25 A lors de l'augmentation de courant. Le tableau 6.6 présente les paramètres issus des analyses lors de l'augmentation de courant. Ils y sont aussi comparés aux résultats précédents obtenus avec $N = 2$.

Tout d'abord, on remarque que les résultats sont différents quand le signal est analysé lors de

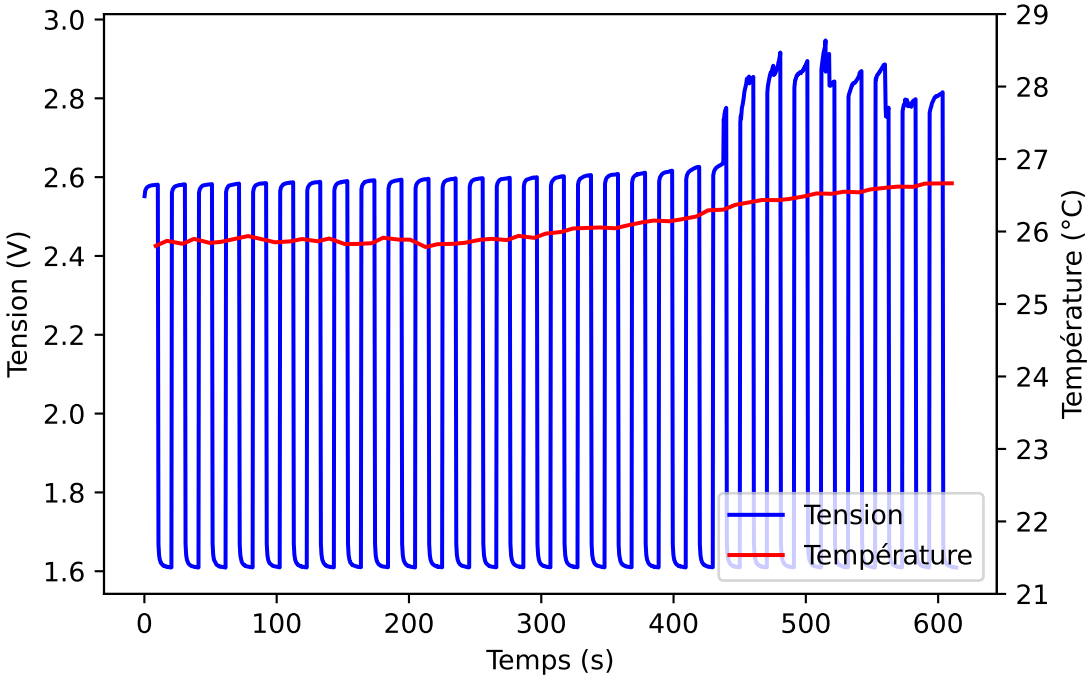


FIGURE 6.15 Signal brut de la tension en fonction du temps et de la température pour un essai en régime transitoire (I_{max} = 24 A, I_{min} = 0 A). On remarque une augmentation irrégulière de la tension un peu après 400 s.

TABLEAU 6.6 Paramètres du circuit équivalent lors de l'augmentation et la diminution de courant par échelons pour des intervalles de courant de 5 à 45 A et de 20 à 25 A. Les flèches vers le haut ↑ marquent une analyse faite durant l'augmentation de courant, tandis que les flèches vers le bas ↓ marquent une analyse faite durant une diminution de courant.

Paramètres	**5 à 45 A ↑**	**5 à 45 A ↓**	**20 à 25 A ↑**	**20 à 25 A ↓**
V_H (V)	1,95±0,02	1,95±0,02	1,95±0,02	1,95±0,02
R_{int} (mΩ)	24±3	13±3	24±3	12±3
R_1 (mΩ)	1,06±0,05	13,9±0,8	0,9±0,2	11,5±0,1
C_1 (F)	1800±200	13±1	1500±400	14,7±0,2
R_2 (mΩ)	0,8±0,1	3,5±0,1	0,8±0,2	2,63±0,01
C_2 (F)	260±60	350±20	300±100	441 ±4
Incertitude relative moyenne	10,8%	7,7%	20,1%	4,9%
R^2	0,45	0,46	0,28	0,98

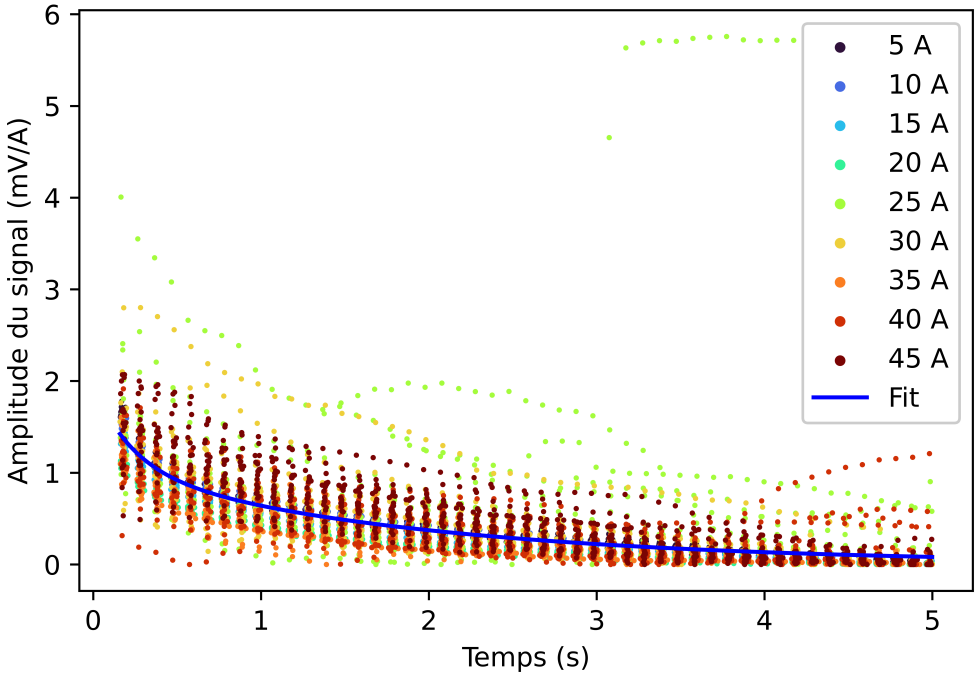


FIGURE 6.16 Signal cyclique pour des échelons de 5 à 45 A, analysé lors de l'augmentation de courant avec $N = 2$.

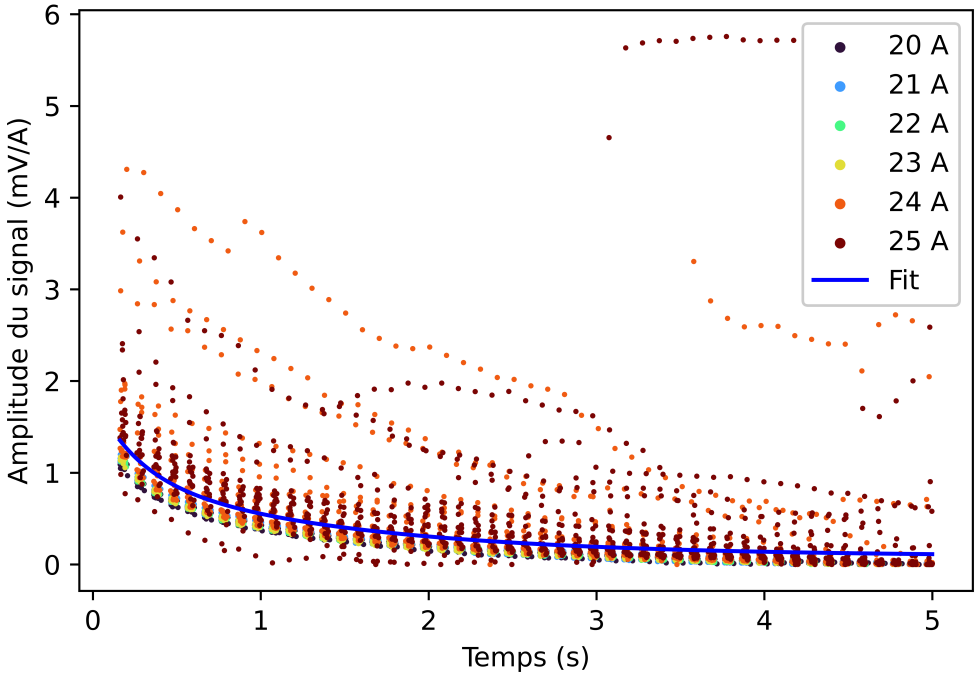


FIGURE 6.17 Signal cyclique pour des échelons de 20 à 25 A, analysé lors de l'augmentation de courant avec $N = 2$.

l'augmentation de courant. La valeur de R_{int} est plus grande, alors que R_1 et R_2 diminuent. Cela représente une variation instantanée de la tension plus grande, suivie d'une plus petite variation exponentielle. Les capacités C_1 et C_2 sont eux aussi beaucoup plus grandes. Même si les résistances R_1 et R_2 sont plus petites, cela correspond à une augmentation du temps caractéristique de l'exponentielle d'environ un facteur 10. Ces résultats laissent croire que l'électrolyseur a un comportement différent lors de l'augmentation et la diminution du courant. Cependant, les résultats obtenus lors de l'augmentation du courant sont moins fiables. En effet, le coefficient de détermination est inférieur à 0,5 pour toutes les analyses faites lors de l'augmentation du courant. Les paramètres obtenus lors de l'analyse des échelons de 20 à 25 A en diminution de courant seront retenus pour caractériser le modèle par circuit équivalent.

6.3 Validation des résultats

Afin de valider les modèles, un dernier essai a été effectué. Durant le test, le courant d'alimentation de l'électrolyseur est contrôlé alors que la tension n'est pas contrainte. Le courant d'alimentation suit des échelons de courant d'une période et d'une valeur variées, présenté à la Figure 6.18. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux résultats des deux modèles présentés. La réponse des modèles a été simulée sur Simulink à l'aide du bloc électrolyseur, présenté dans le prochain chapitre. Le signal est comparé aux résultats des modèles dans la Figure 6.19.

On remarque que le modèle par schéma-bloc correspond bien aux résultats expérimentaux dans plusieurs régions. De plus, on peut expliquer l'erreur dans toutes les régions où celle-ci est plus grande. Dans la première région, la différence s'explique par le fait que les deux modèles supposent que la source V_H (dans le cas du modèle par circuit équivalent) et la tension en court circuit E_{oc} (dans le cas du modèle par schéma-bloc) est constante et indépendante de la source externe. En pratique, cette surtension de réaction nécessite un certain temps pour se former. Ensuite, l'erreur associée aux deux régions où le courant est de 40 et 45 A peut aussi être expliquée. À ces valeurs de courant, la tension augmente souvent d'une valeur de quelques dixièmes de volts à cause des pertes de concentration. Comme les pertes de concentration ne sont pas prises en compte par les modèles présentés, il est normal que l'erreur soit plus grande dans ces régions. Les Figures 6.20 et 6.21 présentent l'erreur des modèles en fonction du temps. L'écart type des modèles (sans prendre en compte la première région ou les régions de 40 et 45 A) est de 0,155 V pour le modèle par circuit équivalent et de 0,051 V pour le modèle par schéma-bloc. Ce dernier et donc plus précis. Puisque que la méthode de caractérisation par schéma-bloc est plus simple et qu'elle offre de meilleurs résultats en termes d'écarts-types

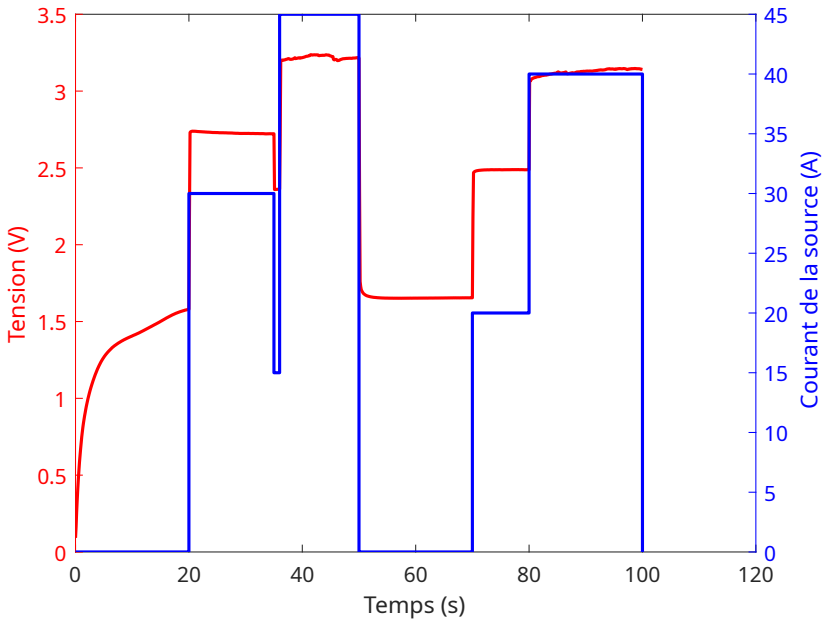


FIGURE 6.18 Signal utilisé pour la validation des résultats. Le courant de la source est en bleu et la tension aux bornes de l'électrolyseur est en rouge.

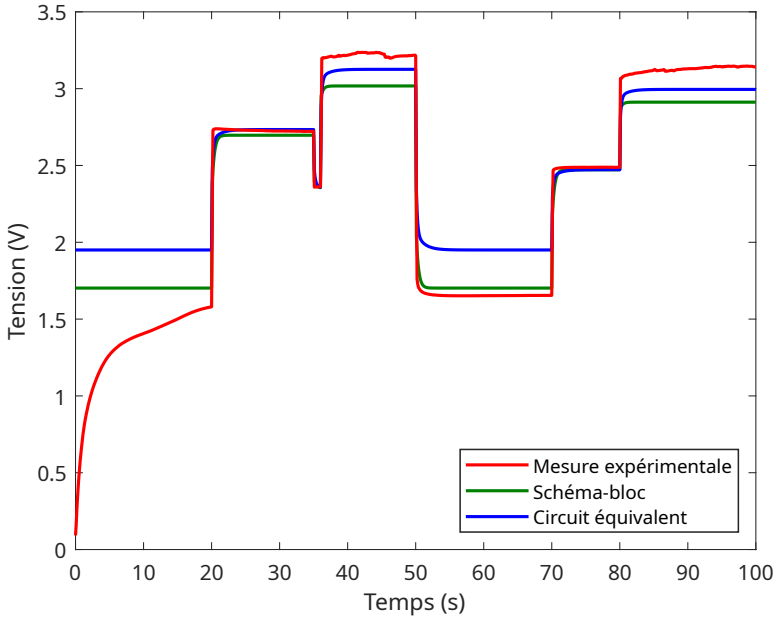


FIGURE 6.19 Comparaison des modèles avec les valeurs expérimentales mesurées.

que le modèle par circuit équivalent, le modèle par schéma-bloc est préférable.

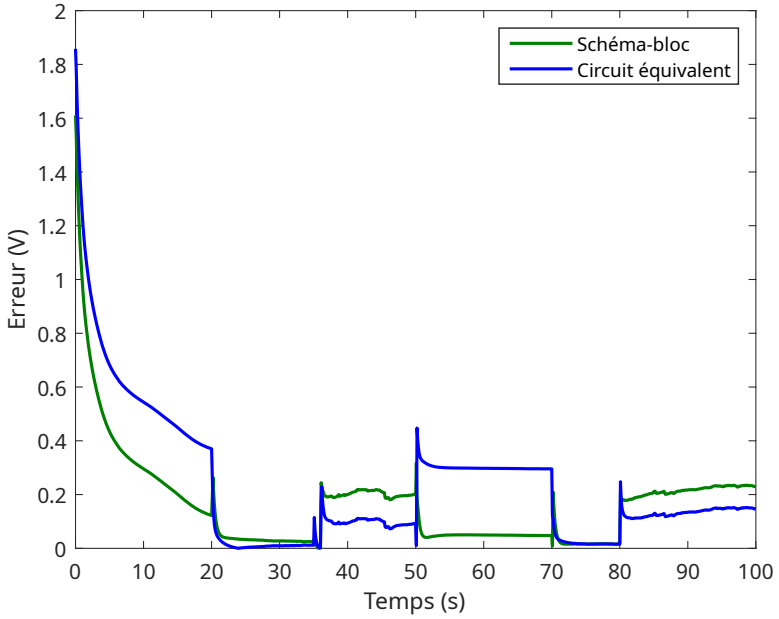


FIGURE 6.20 Erreur des modèles par rapport aux valeurs expérimentales mesurées.

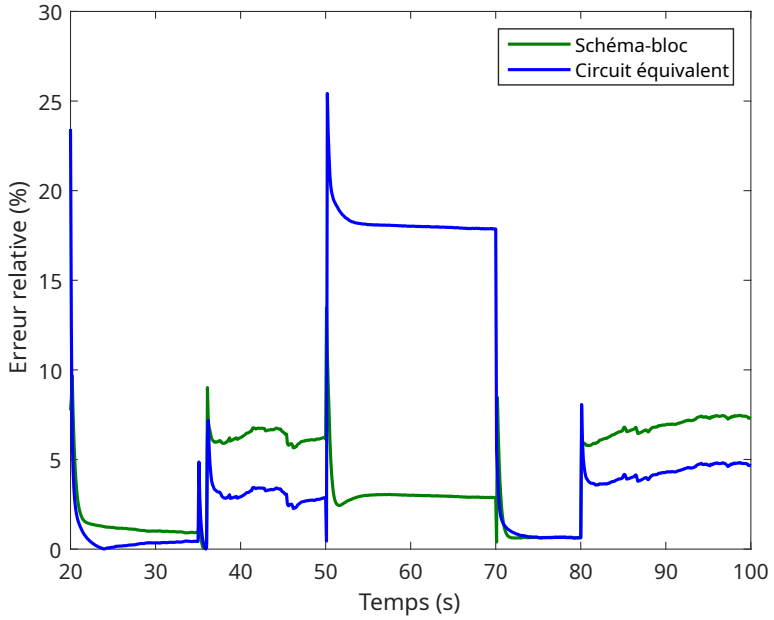


FIGURE 6.21 Erreur relative des modèles par rapport aux valeurs expérimentales mesurées. Comme l'erreur relative est très grande dans la première région, elle n'a pas été incluse dans cette figure pour améliorer la visibilité dans les autres régions.

CHAPITRE 7 SIMULATION D'UN ÉLECTROLYSEUR ET DU BOP DANS SIMULINK

Les modélisations de l'électrolyseur et du BOP sont intégrées dans Simulink afin de faciliter la simulation. Cela permet aussi d'intégrer plus facilement les modèles développés aux simulations déjà développées par Hydro-Québec. Les blocs ont été développés à partir des composantes de *specialized power systems* afin d'en assurer la compatibilité.

7.1 Modélisation du BOP

Le BOP est l'ensemble des équipements auxiliaires qui sont nécessaires au bon fonctionnement de l'électrolyseur. Les composantes dont la consommation d'énergie est la plus importante sont normalement le compresseur et, pour les électrolyseurs à haute température, le chauffage. Les autres charges ont un impact beaucoup plus faible. Pour des fins de simplicité, elles sont négligées ou considérées constantes dans cette modélisation. Comme le modèle présenté dans ce mémoire ne prend pas en compte la dépendance en température du système et ne prédit pas la température de l'électrolyseur, la puissance consommée par le chauffage sera aussi considérée constante, même si elle devrait être variable et dépendante de la température. Considérons que la compression est réversible (donc adiabatique) et que l'hydrogène ne se comporte pas comme un gaz parfait. On a

$$PV^{\gamma} = K, \tag{7.1}$$

où P est la pression, V est le volume, γ est l'indice adiabatique de l'hydrogène et K est une constante.

Comme le processus est adiabatique, toute l'énergie est donnée par le travail. Considérons le travail associé à une variation de volume lors d'un compression adiabatique. Calculons le travail W lors de la variation de pression entre l'état initial (indiqué par l'indice 1) et final (indiqué par l'indice 2). On a

$$
\begin{aligned}
W &= \int_{V_1}^{V_2} P\, dV, \\
&= \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV, \\
&= \frac{K}{1-\gamma} \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2}, \\
&= \frac{K}{1-\gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right], \\
&= \frac{K}{(1-\gamma)V_1^{\gamma-1}} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right], \\
&= \frac{P_1 V_1}{(1-\gamma)} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right].
\end{aligned}
\tag{7.2}
$$

On remarque que le coefficient P_1V_1 est proportionnel à la quantité de gaz à l'entrée. Si on considère la compression d'un flux de gaz f (en unités de volume/s) avec une pression initiale P_1 vers une pression finale P_2, cela demanderait le travail P_f suivant :

$$
P_f = k_f f P_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right], \tag{7.3}
$$

où k_f est une constante du compresseur qui inclut son rendement. La pression P_1 est une constante de l'électrolyseur. La pression P_2 dépend de l'état du réservoir qui est rempli. En pratique, quand on compacte l'hydrogène à de si grandes pressions, il ne se comporte plus comme un gaz parfait. Le gaz prend en réalité un volume Z plus grand que celui prédit par la loi des gaz parfait, où Z est le facteur de compression [118]. Pour l'hydrogène, le facteur de compression est environ linéairement dépendant de la pression. Plus précisément,

$$
Z = 1 + cP. \tag{7.4}
$$

À partir des données du *Hydrogen analysis resource center* [119], on peut estimer

$c = 0,6426 \cdot 10^{-3}$ bar^{-1}

pour l'hydrogène à une température de 25°C. On trouve donc un facteur de compression d'un peu moins de 1,5 pour une pression de 700 bars. En d'autres termes, l'hydrogène prend en réalité 1,5 fois le volume prédit par la loi des gaz parfaits quand il est comprimé à 700 bars. Il ne s'agit pas d'une erreur énorme. Il est donc possible de simplement appliquer un correctif à

l'équation (7.3). Afin de prendre en compte le comportement non-parfait du gaz, la pression en sortie du compresseur P_2 est augmentée d'un facteur Z. On a donc

$$P_f = k_f f P_1 \left[\left(\frac{P_2(1 + cP_2)}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right], \tag{7.5}$$

La puissance totale consommée par le BOP est

$$P_{BOP} = P_c + P_f = P_c + k_f f P_1 \left[\left(\frac{P_2(1 + cP_2)}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right], \tag{7.6}$$

où P_c est une puissance constante consommée par le BOP qui représente le reste des composantes du BOP.

En plus des composantes actives du BOP, celui-ci comprend aussi un réservoir pour stocker l'hydrogène. La pression P_2 du réservoir est calculée à partir de l'équation d'état de Van der Waals afin d'assurer une plus grande précision. C'est-à-dire :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT, \tag{7.7}$$

d'où

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \tag{7.8}$$

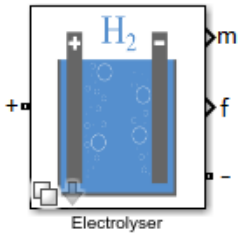
où P est la pression, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, V_m est le volume molaire et a et b sont les constantes de l'équation d'état de Van der Waals.

7.2 Présentation des blocs Simulink

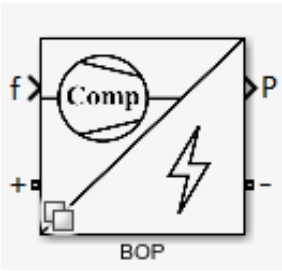
Les blocs développés dans le cadre de cette maîtrise ont été intégrés à une librairie Simulink. Ils sont dotés d'un masque afin de permettre à l'utilisateur de saisir les paramètres du modèle aisément. Cette section présente brièvement le fonctionnement des blocs et la saisie des paramètres des modèles.

7.2.1 Bloc électrolyseur

Le bloc électrolyseur permet de modéliser un électrolyser sur Simulink et de le connecter à un circuit du *specialised power systems* (SPS) utilisé par Hydro-Québec. La Figure 7.1a présente l'apparence du bloc électrolyseur. Il est possible de sélectionner le modèle utilisé par le bloc à



(a) Bloc électrolyseur dans Simulink.



(b) Bloc BOP dans Simulink.

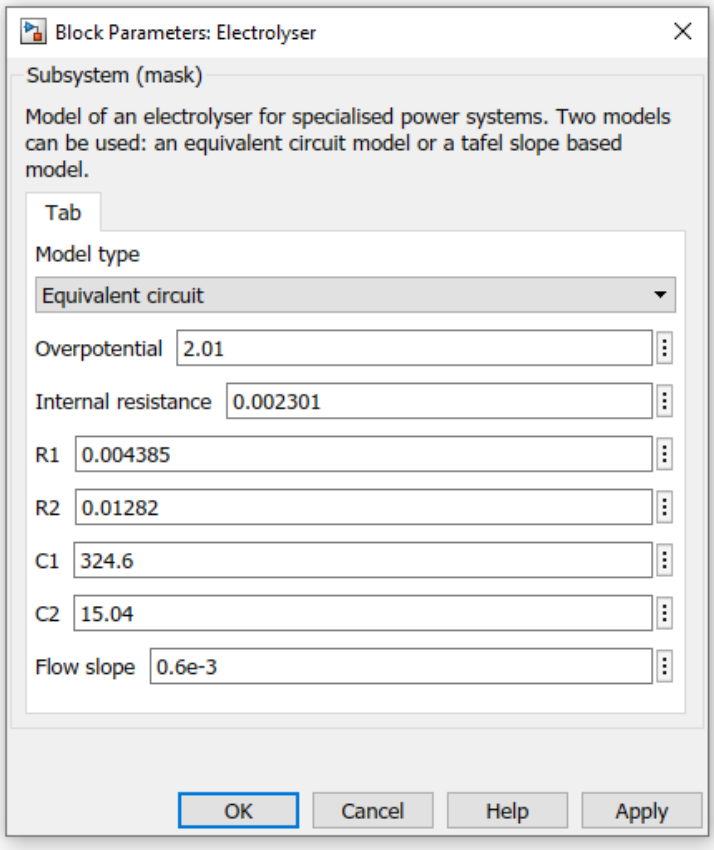


FIGURE 7.2 Fenêtre de sélection des paramètres pour le modèle par circuit équivalent.

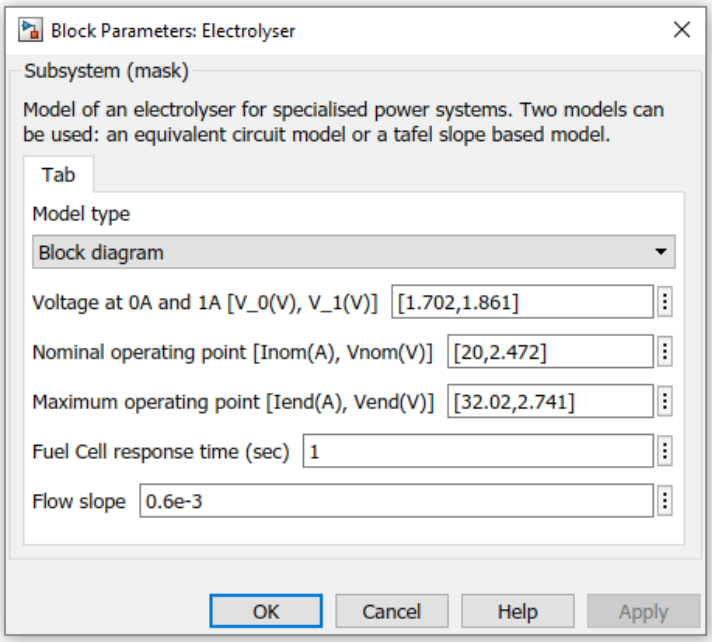


FIGURE 7.3 Fenêtre de sélection des paramètres pour le modèle par schéma-bloc.

partir des paramètres. Les autres paramètres de simulation peuvent ensuite être sélectionnés par l'utilisateur. La Figure 7.2 présente la fenêtre de sélection des paramètres pour le modèle par circuit équivalent, tandis que la Figure 7.3 présente celle du modèle par schéma-bloc.

L'entrée des paramètres est assez directe. *Flow slope* correspond à la pente de la courbe de flux d'hydrogène en fonction du courant. Cette relation devrait être linéaire, tel que présenté dans la section 6. Pour le modèle par cicruit équivalent, dont la fenêtre de sélection des paramètres est présentée à la Figure 7.2, *Overpotential* correspond à V_H et *Internal resistance*, à R_{int}. Le modèle contient actuellement deux paires RC, dont les valeurs de résistances et de capacités sont les R_i et les C_i. Similairement, pour le modèle par schéma-bloc, les valeurs à entrer correspondent aux mesures à prendre pour caractériser le modèle, présentées dans la section 5. Les paramètres par défaut du bloc correspondent aux données recueillies pour l'électrolyseur SHC-300 sur lequel les essais en laboratoires ont été faits.

Le bloc électrolyseur doit être branché au circuit électrique qui l'alimente à l'aide des deux ports du bas. Il est compatible avec les circuits SPS (et par conséquent, pas directement avec les autres modules de simulation de circuits électriques disponibles sur Simulink). Le port "m" en haut du bloc fourni le courant, la tension aux bornes et le rendement de l'électrolyseur dans un signal groupé. Le rendement est calculé avec l'équation

$$\eta = \frac{P_{utile}}{P_{tot}} = \frac{V_H I}{\Delta V I}, \tag{7.9}$$

où η est le rendement, P_{utile} est la puissance utile (puissance fournie à la source V_H), P_{tot} est la puissance totale, I est le courant circulant dans l'électrolyseur et ΔV est la tension totale aux bornes de l'électrolyseur. Il s'agit d'un rendement électrique et non d'un rendement total. D'autres phénomènes de perte font en sorte que le rendement réel est moins élevé.

Finalement, le port "f" décrit le flux d'hydrogène généré par l'électrolyseur. Il s'agit d'une donnée d'entrée pour le bloc BOP.

7.2.2 Bloc BOP

Le bloc BOP modélise le *Balance of Plant* dans Simulink. Cela inclus la compression du gaz, les équipements à consommation énergétique constante et le stockage. Il peut être branché en série ou en parallèle du bloc électrolyseur quand il est utilisé, dépendamment de la source utilisée. Si une source de tension alimente l'électrolyseur, le bloc BOP devrait être branché en parallèle. Si une source de courant alimente l'électrolyseur, le bloc BOP devrait être branché en série. Dans tous les cas, il est important de saisir la bonne valeur du paramètre *Connexion type* du bloc BOP afin que le bloc s'adapte au branchement. Il prend en entrée le flux d'hydrogène à stocker. En sortie, il retourne la pression du gaz emmagasiné.

Le bloc calcule la puissance consommée par le BOP, avec les équations présentées dans la section 7.1. Afin de reproduire cette consommation de puissance dans le circuit électrique, le bloc contient une source contrôlée. S'il est branché en parallèle, il mesure la tension aux bornes du bloc et génère un courant à l'aide d'une source de courant contrôllée, calculé avec l'équation

$$I_{BOP} = \frac{-P_{BOP}}{V}. \tag{7.10}$$

De la même manière, s'il est branché en série, il mesure le courant circulant au travers du circuit et applique une différence de potentiel à l'aide d'une source de tension avec l'équation

$$V_{BOP} = \frac{-P_{BOP}}{I}. \tag{7.11}$$

Les paramètres à préciser pour le bloc BOP peuvent être entrés par l'utilisateur dans la fenêtre présentée à la Figure 7.4. Il s'agit de tous les paramètres présentés dans la section 7.1. On y trouve *Connexion type*, le type de branchement (en série ou en parallèle) ; *Constant*

power, la puissance constante P_c (en W) ; *Adiabatic index*, l'indice adiabatique γ ; *Input gas pressure*, la pression à l'entrée du compresseur P_1 (en Pa) ; *Gas storage volume*, le volume du réservoir de stockage (en m^3) ; *Compressor constant*, la constante du compresseur k_f ; *Compressibility slope*, la pente de la relation linéaire entre la compressibilité et la pression c ; *Van der Waals constants [a,b]*, les constantes de l'équation d'état de Van der Waals (a et b) et *Temperature*, la température de l'hydrogène à l'entrée (en K).

7.3 Présentation d'un modèle d'exemple

Afin de présenter plus clairement le fonctionnement des blocs développés, un modèle d'exemple a été préparé. Une source de courant alimente simplement le bloc électrolyseur et le BOP. Le schéma du modèle Simulink est présenté à la Figure 7.5.

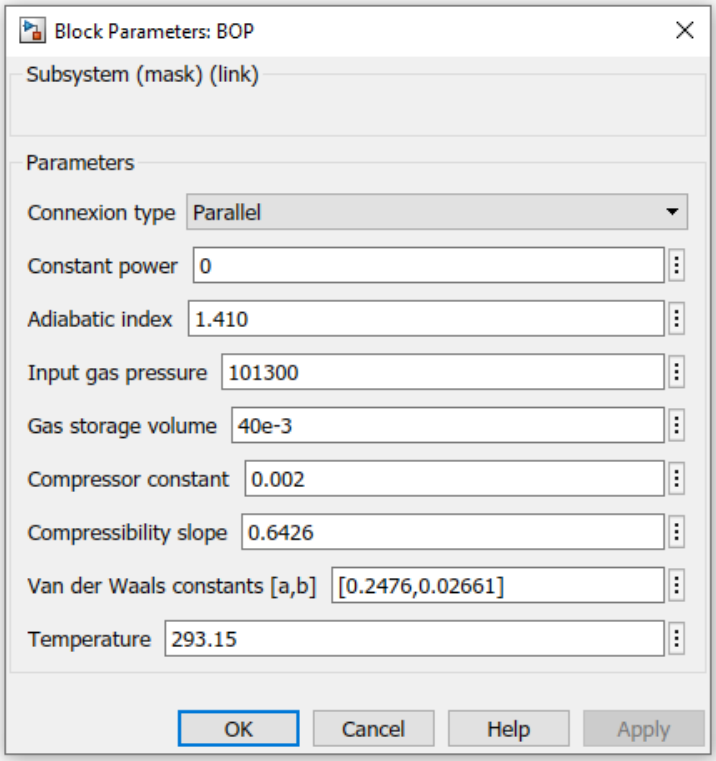


FIGURE 7.4 Fenêtre de sélection des paramètres pour le bloc BOP.

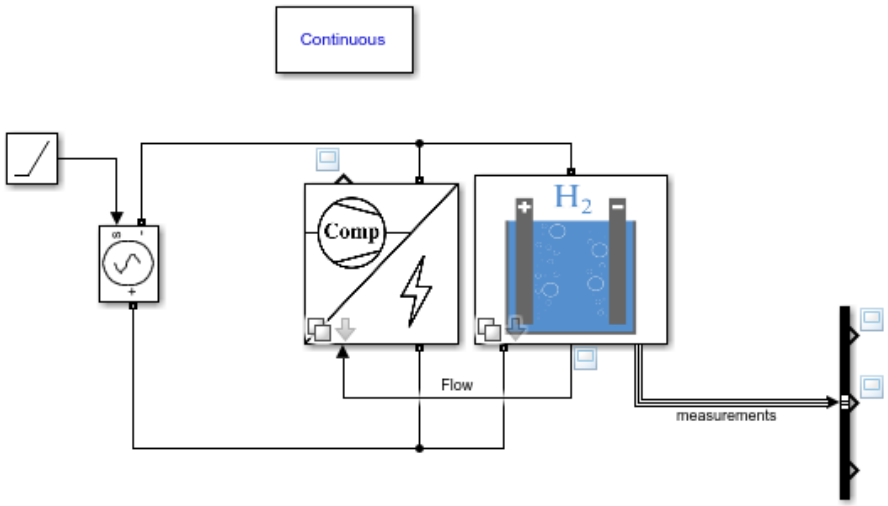


FIGURE 7.5 Modèle d'exemple du bloc électrolyseur et BOP sur Simulink.

CHAPITRE 8 CONCLUSION

8.1 Synthèse des travaux

Une revue de littérature large a été rédigée. Elle s'intéresse au contexte économique et environnemental qui motive le développement de technologie permettant de mettre fin à la dépendance aux énergies fossiles. Un tour d'horizon succinct des utilisations potentielles futures de l'hydrogène vert est présenté.. Ensuite, le fonctionnement général des électrolyseurs et des PAC, ainsi que l'état de l'art de ces technologies sont décrits. Finalement, les différentes méthodes de modélisation d'un électrolyseur sont présentées. Cette revue de littérature est le produit de mois de recherche afin d'identifier des créneaux dans lesquels le laboratoire de supraconductivité et magnétisme (LSM) pourrait jouer un rôle dans la recherche sur l'hydrogène.

Un modèle par circuit équivalent a été sélectionné et présenté. Le circuit électrique retenu est simple et a déjà été utilisé dans le passé [112, 115, 116]. Les réponses théoriques du circuit à un courant d'alimentation variable ont été développées afin de concevoir un protocole de caractérisation. Un modèle par schéma-bloc a été adapté à partir du modèle de PAC de Motapon Njoya et al. [109]. Les deux modèles ont été intégrés à l'outil de simulation Simulink dans un format facilement importable par d'autres utilisateurs. Un bloc modélisant le BOP a lui aussi été développé et intégré à Simulink.

Finalement, un montage expérimental a été mis sur pied. Des mesures ont été prises afin de valider les prédictions des modèles. Les résultats ont été analysés afin de caractériser le modèle par circuit équivalent. Par la suite, d'autres tests ont été comparés aux prédictions des modèles.

Des deux modèles présentés, le modèle par schéma-bloc semble le plus adapté à la simulation d'électrolyseur. Sa méthode de caractérisation est plus simple et les résultats obtenus de ce modèle sont plus proche des mesures expérimentales.

8.2 Limitations de la solution proposée

Le modèle par circuit équivalent a été sélectionné parce qu'il était simple et que des articles l'avaient utilisé et avaient obtenu de bons résultats. Cependant, les mesures nécessaires pour caractériser le modèle sont très spécifiques. Il est donc nécessaire d'avoir accès à un montage expérimental (comprenant l'électrolyseur) afin de déterminer les paramètres du modèle.

Cela n'est pas très pratique quand on considère l'achat d'électrolyseurs de grande puissance, comme pour le réseau d'Hydro-Québec. Dans ce contexte, il est nécessaire de pouvoir prédire le comportement de l'électrolyseur avant son installation. De plus, le protocole de caractérisation développé pour cette maîtrise est sensible aux effets de l'accumulation de gaz (pertes de concentration), qui faussent ses résultats.

De plus, les modèles présentés dans ce mémoire ne prennent pas en compte la dépendance en température ou l'usure de l'électrolyseur. La température joue un rôle majeur dans le comportement de tous les électrolyseurs sur une période de temps de quelques heures. Certaines sortes d'électrolyseur, comme les électrolyseurs à oxyde solide ou les PEM, sont particulièrement sensibles aux variations de température. L'usure est rarement considérée dans les modèles de simulation, car les phénomènes qui causent la détérioration des performances des électrolyseurs sont lents. Cela prend donc plus de temps pour en faire l'analyse. Par conséquent, ces phénomènes sont moins bien compris et plus difficile à modéliser. Tout de même, il serait nécessaire de refaire la caractérisation des équipements périodiquement (environ une fois par année) afin d'assurer le suivi de l'usure et de mettre à jour les paramètres de simulation.

Enfin, tous les tests ont été menés sur un seul électrolyseur. Cela limite la confiance qu'on peut avoir que les résultats présentés dans la section expérimentale de ce mémoire seraient reproduits sur d'autres électrolyseurs, en particulier des électrolyseurs utilisant un autre électrolyte qu'une solution de KOH.

8.3 Travaux futurs

Les travaux présentés dans ce mémoire étaient de nature exploratoire et visaient à établir des modélisations d'électrolyseur préliminaires dans le but d'éventuellement les améliorer. Il reste donc encore du travail à faire et une grande place à l'amélioration.

Tout d'abord, il serait important de mieux comprendre les pertes par concentration. Elles sont normalement modélisées simplement par une paire RC dans les modèles par circuit équivalent. Il serait intéressant de trouver une manière de mieux modéliser ces pertes, sans avoir d'utiliser une approche par éléments finis, qui consiste à modéliser complètement le flux de gaz et de liquide. La formation de bulles sur la surface des électrodes, associée aux pertes de concentration, a probablement participé à rendre difficile la caractérisation du modèle par circuit équivalent. Mieux comprendre les pertes par concentration aurait sûrement permis de plus facilement caractériser le modèle. Il serait intéressant de considérer l'équation de Cortel dans le cadre de travaux futurs.

Il serait aussi intéressant d'inclure les effets de température au modèle. On sait qu'ils ont une grande influence sur le comportement d'un électrolyseur quand on s'intéresse à des périodes de quelques heures. Il serait aussi pertinent de mener les mêmes expériences sur d'autres électrolyseurs, afin de valider ou corriger les conclusions de ce mémoire et de les généraliser aux électrolyseurs en général, peu importe la technologie. Afin d'ajouter la dépendance en température au modèle, il serait tout d'abord nécessaire de pouvoir aisément contrôler la température de la cellule d'électrolyse. Une couche isolante, ainsi qu'une unité de contrôle de température (chauffage et refroidissement) muni d'un contrôleur PID (proportionnel, intégral et différentiel) devrait être installés. Ensuite, une série de tests à températures variables permettraient de caractériser la variation des paramètres des modèles en fonction de la température.

Afin de contourner les problèmes de caractérisation présentés dans ce mémoire, des méthodes de caractérisation demandant moins de mesures ou des mesures plus simples seraient à favoriser. Il s'agit d'un des avantages du modèle par schéma-bloc vis-à-vis du modèle par circuit équivalent.

Des simulations plus "bas niveau" ou plus fondamentales pourraient aussi être faites. Celles-ci permettraient d'approfondir notre connaissance sur certaines approches innovantes, comme la configuration de flux interdigité dans les électrodes ou les cellules sans électrolytes (comme les cellules à jonction de Schottky).

RÉFÉRENCES

[1] Iea, "The future of hydrogen – analysis," https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen.

[2] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change - Summary for Policymakers (SPM)*, 2022, nº. 1.

[3] G. du Québec, "Vers une stratégie sur l'hydrogène vert et les bioénergies 2030," 2021.

[4] F. Johannes. [En ligne]. Disponible : https://www.wri.org/data/climate-watch-historical-emissions-data-countries-us-states-unfccc

[5] P. Tanguy, L. Fradette, J. Chaouki, M. Neisiani et O. Savadogo, *Étude sur le potentiel technico-économique du développement de la filière de l'hydrogène au Québec et son potentiel pour la transition énergétique*, 2020.

[6] International Energy Agency, "The Future of Hydrogen : Seizing today's opportunities," *IEA Publications*, nº. June, p. 203, 2019.

[7] "Hydrogen production : Natural gas reforming," https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming.

[8] B. C. Ewan et R. W. Allen, "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, nº. 8, p. 809–819, 2005.

[9] B. Petroleum, "Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy," *BP Energy Outlook 2021*, vol. 70, p. 8–20, 2021.

[10] IEA, "Hydrogen - analysis," 2021. [En ligne]. Disponible : https://www.iea.org/reports/hydrogen

[11] S. A. Sherif, F. Barbir et T. N. Veziroglu, "Towards a hydrogen economy," *Electricity Journal*, vol. 18, nº. 6, p. 62–76, 2005.

[12] J. Sheffield, K. Martin et R. Folkson, "5 - electricity and hydrogen as energy vectors for transportation vehicles," dans *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*, R. Folkson, édit. Woodhead Publishing, 2014, p. 117–137. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095220500054

[13] E. Connelly, M. Penev, A. Elgowainy et C. Hunter, "Current Status of Hydrogen Liquefaction Costs," *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record*, p. 1–10, 2019.

[14] M. Ball, A. Basile, V. T. Nejat, U. Bünger, J. Michalski, F. Crotogino et O. Kruck, *Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications*. Woodhead Publishing, 2016, vol. 4, p. 133–163.

[15] T. M. Letcher, S. Donadei et G.-S. Schneider, *Compressed Air Energy Storage in Underground Formations*. Elsevier, 2016, p. 113–133.

[16] V. Subramani, A. Basile, T. N. Veziroglu et M. Panfilov, *Underground and pipeline hydrogen storage*. Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, 2015, vol. 2, p. 91–115.

[17] E. Efficiency et O. o. Renewable Energy, "Sorbent storage materials," 2015. [En ligne]. Disponible : https://www.energy.gov/eere/fuelcells/sorbent-storage-materials

[18] A. Liquide, "How is hydrogen stored ?" Oct 2017. [En ligne]. Disponible : https://energies.airliquide.com/resources-planet-hydrogen/how-hydrogen-stored

[19] K. Ott, T. Autrey et F. Stephens, "Final Report for the DoE Chemical Hydrogen Storage Center of Excellence ; LA-UR-20074," 2012. [En ligne]. Disponible : https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/chemical_hydrogen_storage_coe_final_report.pdf

[20] E. Efficiency et O. o. Renewable Energy, "Chemical hydrogen storage materials," 2015. [En ligne]. Disponible : https://www.energy.gov/eere/fuelcells/chemical-hydrogen-storage-materials

[21] Energuide, "Combien de temps faut-il pour recharger une batterie de voiture électrique ?" Oct 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.energuide.be/fr/questions-reponses/combien-de-temps-faut-il-pour-recharger-une-batterie-de-voiture-electrique/1621/#:~:text=La%20recharge%20via%20la%20prise,par%20le%20fabricant%20du%20v%C3%A9hicule.

[22] I. E. Team, "How many amps does your home charging station really need ?" Mar 2019. [En ligne]. Disponible : https://insideevs.com/news/343162/how-many-amps-does-your-home-charging-station-really-need/

[23] H. Dediu, "The micromobility definition," Feb 2019. [En ligne]. Disponible : https://micromobility.io/blog/2019/2/23/the-micromobility-definition

[24] M. Tousignant et F. Sirois, "Cryogenic electrical interconnections in aircrafts of the future," Polytechnique Montréal, Research Contract with Safran Tech, Rapport technique, 2020.

[25] M. de l'Énergie et des Ressources naturelles, "Le développement hydroélectrique au québec," Mar 2021. [En ligne]. Disponible : https://mern.gouv.qc.ca/energie/hydroelectrique/developpement-hydroelectrique/

[26] Hydro-Québec, “Présentation du projet de la romaine.” [En ligne]. Disponible : https://www.hydroquebec.com/romaine/

[27] Hydro-Québec, “Plan stratégique 2022-2026,” 2022.

[28] “Centrales - hydro-québec production,” https://www.hydroquebec.com/production/centrales.html.

[29] Gouvernement du Canada, La Régie de l’énergie du Canada, “Canada energy regulator / régie de l’énergie du canada,” https://www.cer-rec.gc.ca/fr/donnees-analyse/marches-energetiques/profils-energetiques-provinces-territoires/profils-energetiques-provinces-territoires-quebec.html, Sep 2021.

[30] A. Lemieux, A. Shkarupin et K. Sharp, “Geologic feasibility of underground hydrogen storage in Canada,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n°. 56, p. 32 243–32 259, 2020. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.244

[31] C. E. Commission, “2020 total system electric generation,” 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.energy.ca.gov/data-reports/energy-almanac/california-electricity-data/2020-total-system-electric-generation

[32] V. Smil, “Power density primer : Understanding the spatial dimension of the unfolding transition to renewable electricity generation (part v – comparing the power densities of electricity generation),” May 2010. [En ligne]. Disponible : https://www.masterresource.org/smil-vaclav/smil-density-comparisons-v/

[33] A. Prinzhofer, C. S. Tahara Cissé et A. B. Diallo, “Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali),” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n°. 42, p. 19 315–19 326, 2018.

[34] F. Dry, “Hydrogène naturel : Le mali dans la cour des grands,” Nov 2021. [En ligne]. Disponible : https://afrimag.net/hydrogene-naturel-le-mali-dans-la-cour-des-grands/

[35] M. M. Rana, W. Xiang et E. Wang, “Smart grid state estimation and stabilisation,” *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 102, n°. March, p. 152–159, 2018. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2018.03.007

[36] V. Debusschere, K. Basu et S. Bacha, “Identification et prédiction non intrusive de l ’ état des charges dans les bâtiments résidentiels à partir de mesures compteur à échantillonnage réduit,” p. 8–10, 2014.

[37] V. Debusschere, W. Ricardo, L. Garcia, K. Basu, V. Debusschere, W. Ricardo, L. Garcia, K. Basu, S. B. S. De, V. Debusschere, W. Ricardo, L. Garcia, K. Basu et S. Bacha, “Système de management énergétique résidentiel prédictif sous critères technico-économique,” 2014.

[38] F. Li, R. P. Malhame et J. Le Ny, “Mean field game based control of dispersed energy storage devices with constrained inputs,” *2016 IEEE 55th Conference on Decision and Control, CDC 2016*, p. 4861–4866, 2016.

[39] B. Al-Hanahi, I. Ahmad, D. Habibi et M. A. Masoum, “Smart charging strategies for heavy electric vehicles,” *eTransportation*, vol. 13, p. 100182, 2022. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.etran.2022.100182

[40] L. Hua, J. Wang et C. Zhou, “Adaptive Electric Vehicle Charging Coordination on Distribution Network,” *IEEE Transactions on smart grid*, vol. 5, n°. 6, p. 2666–2675, 2014.

[41] X. Wang, G. Chen, B. Wang et Y. Sun, “Study on the comprehensive benefit evaluation model of energy storage for the development of clean energy city,” *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, vol. 692, n°. 2, 2021.

[42] H. Kang, S. Hung, M. Lee et T. Hong, “How to better share energy towards a carbon-neutral city ? A review on application strategies of batteryy energy storage system in city,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n°. 157, 2022.

[43] P. Tixador, “Superconducting magnetic energy storage,” *IEEE/CSC ESAS EUROPEAN SUPERCONDUCTIVITY NEWS FORUM*, n°. 3, 2008.

[44] E. S. Association, 2019. [En ligne]. Disponible : https://web.archive.org/web/20190119150459/http://energystorage.org/energy-storage/technologies/pumped-hydroelectric-storage/

[45] F. Täubner, “Schwungrad-energie-speicher (accumulateur d’énergie à volant d’inertie).” [En ligne]. Disponible : http://www.rosseta.de/srsy.htm

[46] M. Mehrasa, R. Razi, M. Gholami, K. Hajar, A. Hably, S. Bacha, M. Mehrasa, R. Razi, M. Gholami, K. Hajar, A. Labonne, A. Dynamic, M. Mehrasa, R. Razi, M. Gholami, K. Hajar, A. Labonne, A. Hably et S. Bacha, “A dynamic real-time optimization algorithm for the revenue assessment of a vehicle-to-grid system in presence of wear cost model,” 2022.

[47] P. Thounthong, B. Davat, S. Raël et P. Sethakul, “Fuel cell high-power applications,” *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 3, n°. 1, p. 32–46, 2009.

[48] E. Hontanon, M. J. Escudero, C. Bautista et L. Daza, “Using Computational Fluid Dynamics Techniques,” n°. September, 2000.

[49] X. H. Wang, Y. Ling, B. L. Li, X. L. Li, G. Chen, B. X. Tao, L. J. Li, N. B. Li et H. Q. Luo, “Asymmetric electrodes with a transition metal disulfide heterostructure and amorphous bimetallic hydroxide for effective alkaline water electrolysis,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, n°. 6, p. 2895–2900, 2019.

[50] J. H. Han, H. Jeong, K. S. Hwang, C. S. Kim, N. Jeong et S. C. Yang, "Asymmetrical electrode system for stable operation of a large-scale reverse electrodialysis (RED) system," *Environmental Science : Water Research and Technology*, vol. 6, n°. 6, p. 1597–1605, 2020.

[51] J. H. Kim, J. N. Lee, C. Y. Yoo, K. B. Lee et W. M. Lee, "Low-cost and energy-efficient asymmetric nickel electrode for alkaline water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n°. 34, p. 10 720–10 725, 2015. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.025

[52] I. EGG Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, 2004, n°. 7.

[53] X. Xue, J. Tang, N. Sammes et Y. Du, "Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects," *Journal of Power Sources*, vol. 142, n°. 1-2, p. 211–222, 2005.

[54] B. R. Roy, N. M. Sammes, T. Suzuki, Y. Funahashi et M. Awano, "Mechanical properties of micro-tubular solid oxide fuel cell anodes," *Journal of Power Sources*, vol. 188, n°. 1, p. 220–224, 2009.

[55] J. Larminie et A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained - Introduction," *Fuel Cell Systems Explained*, vol. 1, 2013.

[56] J. Shi et X. Xue, "CFD analysis of a novel symmetrical planar SOFC design with micro-flow channels," *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, n°. 1-2, p. 119–125, 2010. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.031

[57] A. Kumar et R. G. Reddy, "Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 113, n°. 1, p. 11–18, 2003.

[58] T. L. Cable et S. W. Sofie, "A symmetrical, planar SOFC design for NASA's high specific power density requirements," *Journal of Power Sources*, vol. 174, n°. 1, p. 221–227, 2007.

[59] L. Fan, Z. Niu, G. Zhang et K. Jiao, "Optimization design of the cathode flow channel for proton exchange membrane fuel cells," *Energy Conversion and Management*, vol. 171, p. 1813–1821, sep 2018.

[60] J. H. Jang, W. M. Yan, H. Y. Li et Y. C. Chou, "Humidity of reactant fuel on the cell performance of PEM fuel cell with baffle-blocked flow field designs," *Journal of Power Sources*, vol. 159, n°. 1 SPEC. ISS., p. 468–477, 2006.

[61] J. Y. Jang, C. H. Cheng et Y. X. Huang, "Optimal design of baffles locations with interdigitated flow channels of a centimeter-scale proton exchange membrane fuel

cell," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, n°. 4, p. 732–743, 2010. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.10.016

[62] S. W. Perng, H. W. Wu, T. C. Jue et K. C. Cheng, "Numerical predictions of a PEM fuel cell performance enhancement by a rectangular cylinder installed transversely in the flow channel," *Applied Energy*, vol. 86, n°. 9, p. 1541–1554, 2009. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.011

[63] H. C. Liu, W. M. Yan, C. Y. Soong et F. Chen, "Effects of baffle-blocked flow channel on reactant transport and cell performance of a proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 142, n°. 1-2, p. 125–133, 2005.

[64] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. G. Colella et F. B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, 2016.

[65] J. Park et X. Li, "An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel," *Journal of Power Sources*, vol. 163, n°. 2, p. 853–863, 2007.

[66] D. L. Wood, J. S. Yi et T. V. Nguyen, "Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 43, n°. 24, p. 3795–3809, 1998.

[67] S. Abdulla et V. S. Patnaikuni, "Enhanced cross-flow split serpentine flow field design for square cross-sectional polymer electrolyte membrane fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 391, p. 138884, 2021. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138884

[68] M. Sauermoser, N. Kizilova, B. G. Pollet et S. Kjelstrup, "Flow Field Patterns for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Frontiers in Energy Research*, vol. 8, n°. February, p. 1–20, 2020.

[69] B. Zhu, L. Fan, R. Raza et C. Sun, *Solid Oxide Fuel Cells*. John Wiley & Sons, 2020.

[70] O. o. ENERGY EFFICIENCY amp ; RENEWABLE ENERGY, "Types of fuel cells." [En ligne]. Disponible : https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells

[71] N. Sammes, R. Bove et K. Stahl, "Phosphoric acid fuel cells : Fundamentals and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, n°. 5, p. 372–378, 2004.

[72] J. E. Clifford, "Water-vapor electrolysis cell with phosphoric acid electrolyte," dans *Aeronautic and Space Engineering and Manufacturing Meeting*. SAE International, feb 1967. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.4271/670851

[73] A. Bhanu, T. Nelabhotla, C. Dinamarca et E. Technologies, "Power-to-gas for methanation Fuel Cells and Hydrogen Technology," 2021.

[74] A. Buttler et H. Spliethoff, "Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids : A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, n°. September 2017, p. 2440–2454, 2018.

[75] A. Hodges, A. L. Hoang, G. Tsekouras, K. Wagner, C. Y. Lee, G. F. Swiegers et G. G. Wallace, "A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen," *Nature Communications*, vol. 13, n°. 1, p. 1–11, 2022.

[76] K. Hu, J. Fang, X. Ai, D. Huang, Z. Zhong, X. Yang et L. Wang, "Comparative study of alkaline water electrolysis, proton exchange membrane water electrolysis and solid oxide electrolysis through multiphysics modeling," *Applied Energy*, vol. 312, n°. August 2021, p. 118788, 2022. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118788

[77] V. F. Valdés-López, T. Mason, P. R. Shearing et D. J. Brett, "Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 79, 2020.

[78] J. O. Majasan, J. I. Cho, I. Dedigama, D. Tsaoulidis, P. Shearing et D. J. Brett, "Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolysers : Electrochemical and optical characterisation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n°. 33, p. 15 659–15 672, 2018. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.003

[79] H. I. Lee, C. H. Lee, T. Y. Oh, S. G. Choi, I. W. Park et K. K. Baek, "Development of 1 kW class polymer electrolyte membrane fuel cell power generation system," *Journal of Power Sources*, vol. 107, n°. 1, p. 110–119, 2002.

[80] S. S. Araya, F. Zhou, V. Liso, S. L. Sahlin, J. R. Vang, S. Thomas, X. Gao, C. Jeppesen et S. K. Kær, "A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells," p. 21 310–21 344, dec 2016.

[81] D. Cheddie et N. Munroe, "Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane," *Energy Conversion and Management*, vol. 47, n°. 11-12, p. 1490–1504, jul 2006.

[82] N. A. B. Daud, E. Abouzari Lotf, S. Sophia Sha'Rani, M. M. Nasef, A. Ahmad et R. Rasit Ali, "Efforts to Improve PBI/Acid Membrane System for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (HT-PEMFC)," dans *E3S Web of Conferences*, vol. 90. EDP Sciences, apr 2019.

[83] Q. Li, R. He, J. O. Jensen et N. J. Bjerrum, "PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells - Preparation, characterization and fuel cell demonstration," p. 147–159, aug 2004.

[84] S. Institution, 2004. [En ligne]. Disponible : https://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm

[85] J. Kim, A. Jun, O. Gwon, S. Yoo, M. Liu, J. Shin, T. H. Lim et G. Kim, "Hybrid-solid oxide electrolysis cell : A new strategy for efficient hydrogen production," *Nano Energy*, vol. 44, n°. November 2017, p. 121–126, 2018.

[86] Cummins, "Cummins receives federal grants to advance solid oxide fuel cells," Nov 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.cummins.com/news/releases/2020/11/01/cummins-receives-federal-grants-advance-solid-oxide-fuel-cells

[87] Kerafol, "Electrolyte supported cells (esc)," 2022. [En ligne]. Disponible : https://www.kerafol.com/en/sofc/komponenten-fuer-brennstoffzellentechnologie/elektrolytgetragene-zellen-esc

[88] H. He, X. Huang et L. Chen, "Sr-doped LaInO3 and its possible application in a single layer SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 130, n°. 3-4, p. 183–193, 2000.

[89] Z. Qiao, C. Xia, Y. Cai, M. Afzal, H. Wang, J. Qiao et B. Zhu, "Electrochemical and electrical properties of doped CeO2-ZnO composite for low-temperature solid oxide fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 392, n°. May, p. 33–40, 2018. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.096

[90] Y. Wu, B. Dong, J. Zhang, H. Song et C. Yan, "The synthesis of ZnO/SrTiO3 composite for high-efficiency photocatalytic hydrogen and electricity conversion," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n°. 28, p. 12 627–12 636, 2018. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.206

[91] C. Xia, Z. Qiao, L. Shen, X. Liu, Y. Cai, Y. Xu, J. Qiao et H. Wang, "Semiconductor electrolyte for low-operating-temperature solid oxide fuel cell : Li-doped ZnO," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n°. 28, p. 12 825–12 834, 2018. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.121

[92] C. Xia, Y. Mi, B. Wang, B. Lin, G. Chen et B. Zhu, "Shaping triple-conducting semiconductor BaCo 0.4 Fe 0.4 Zr 0.1 Y 0.1 O 3-δ into an electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells," *Nature Communications*, vol. 10, n°. 1, p. 1–9, 2019. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-09532-z

[93] B. Zhu, P. D. Lund, R. Raza, Y. Ma, L. Fan, M. Afzal, J. Patakangas, Y. He, Y. Zhao, W. Tan, Q. A. Huang, J. Zhang et H. Wang, "Schottky junction effect on high performance fuel cells based on nanocomposite materials," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n°. 8, p. 1–6, 2015.

[94] C. Xia, B. Wang, Y. Ma, Y. Cai, M. Afzal, Y. Liu, Y. He, W. Zhang, W. Dong, J. Li et B. Zhu, "Industrial-grade rare-earth and perovskite oxide for high-performance

electrolyte layer-free fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 307, p. 270–279, 2016. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.086

[95] K. Liu, K. S. Ganesh, J. Nie, Z. He, C. Xia, W. Dong, X. Wang, H. Wang et B. Wang, "Characterizing the Blocking Electron Ability of the Schottky Junction in SnO2-SDC Semiconductor-Ionic Membrane Fuel Cells," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 8, n°. 28, p. 10 357–10 368, 2020.

[96] X. Dong, L. Tian, J. Li, Y. Zhao, Y. Tian et Y. Li, "Single layer fuel cell based on a composite of Ce0.8Sm 0.2O2-δ-Na2CO3 and a mixed ionic and electronic conductor Sr2Fe1.5Mo 0.5O6-δ," *Journal of Power Sources*, vol. 249, p. 270–276, 2014. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.045

[97] M. Yuan, W. Dong, L. Wei, Q. Liu, Y. Meng, X. Wang, B. Wang et B. Zhu, "Stability study of SOFC using layered perovskite oxide La1 · 85Sr0 · 15CuO4 mixed with ionic conductor as membrane," *Electrochimica Acta*, vol. 332, p. 135487, 2020. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135487

[98] Y. Wu, C. Xia, W. Zhang, X. Yang, Z. Y. Bao, J. J. Li et B. Zhu, "Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, n°. 6, p. 938–942, 2016.

[99] B. Zhu, B. Wang, Y. Wang, R. Raza, W. Tan, J. S. Kim, P. A. van Aken et P. Lund, "Charge separation and transport in La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-δ and ion-doping ceria heterostructure material for new generation fuel cell," *Nano Energy*, vol. 37, n°. May, p. 195–202, 2017. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.003

[100] Y. Wu, L. Liu, X. Yu, J. Zhang, L. Li, C. Yan et B. Zhu, "Natural hematite ore composited with ZnO nanoneedles for energy applications," *Composites Part B : Engineering*, vol. 137, n°. October 2016, p. 178–183, 2018. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.020

[101] K. K. Sze, Simon M and Ng, *Physics of semiconductor devices*. John wiley sons, 2006.

[102] B. G. Streetman et S. Kumar Banerjee, "Solid State Eletronic Devices," vol. 6th Editio, 2006.

[103] J. Qu, W. Wang, T. Yang, Y. Chen et Z. Shao, "One-pot synthesis of silver-modified sulfur-tolerant anode for SOFCs with an expanded operation temperature window," *AIChE Journal*, vol. 63, n°. 10, p. 4287–4295, 2017.

[104] "Fuel cell & electrolyzer module - comsol® 5.6 release highlights," https://www.comsol.com/release/5.6/fuel-cell-and-electrolyzer-module.

[105] J. Lee, A. Alam et H. Ju, "Multidimensional and transient modeling of an alkaline water electrolysis cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n°. 26, p. 13 678–13 690, 2021. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.133

[106] Y. Wang et C.-Y. Wang, "Two-Phase Transients of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n°. 7, p. B636, 2007.

[107] T. Yigit et O. F. Selamet, "Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n°. 32, p. 13 901–13 914, 2016. [En ligne]. Disponible : http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.022

[108] C. Wang, M. Hashem Nehrir et S. Shaw, "Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits," *2005 IEEE Power Engineering Society General Meeting*, vol. 3, n°. 2, p. 2115, 2005.

[109] S. Njoya Motapon, O. Tremblay et L. A. Dessaint, "A generic fuel cell model for the simulation of fuel cell power systems," *2009 IEEE Power and Energy Society General Meeting, PES '09*, p. 1722–1729, 2009.

[110] M. Hinaje, S. Raël, P. Noiying, D. A. Nguyen et B. Davat, "An equivalent electrical circuit model of proton exchange membrane fuel cells based on mathematical modelling," *Energies*, vol. 5, n°. 8, p. 2724–2744, 2012.

[111] U. Reggiani, L. Sandrolini et G. L. Giuliattini Burbui, "Modelling a PEM fuel cell stack with a nonlinear equivalent circuit," *Journal of Power Sources*, vol. 165, n°. 1, p. 224–231, 2007.

[112] J. C. Amphlett, E. H. De Oliveira, R. F. Mann, P. R. Roberge, A. Rodrigues et J. P. Salvador, "Dynamic interaction of a proton exchange membrane fuel cell and a lead-acid battery," *Journal of Power Sources*, vol. 65, n°. 1-2, p. 173–178, 1997.

[113] D. Yu et S. Yuvarajan, "Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 142, n°. 1-2, p. 238–242, 2005.

[114] S. Lazarou, E. Pyrgioti et A. T. Alexandridis, "A simple electric circuit model for proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 190, n°. 2, p. 380–386, 2009.

[115] D. Guilbert et G. Vitale, "Dynamic emulation of a PEM electrolyzer by time constant based exponential model," *Energies*, vol. 12, n°. 4, 2019.

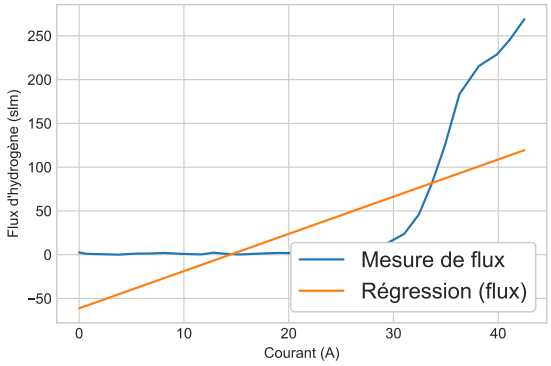
[116] Á. Hernández-Gómez, V. Ramirez, D. Guilbert et B. Saldivar, "Cell voltage static-dynamic modeling of a PEM electrolyzer based on adaptive parameters : Development and experimental validation," *Renewable Energy*, vol. 163, p. 1508–1522, 2021.

[117] Sensirion, “Datasheet SFC5500 mass flow controller Unsurpassed CMOSens ® Technology,” p. 1–13, 2021.

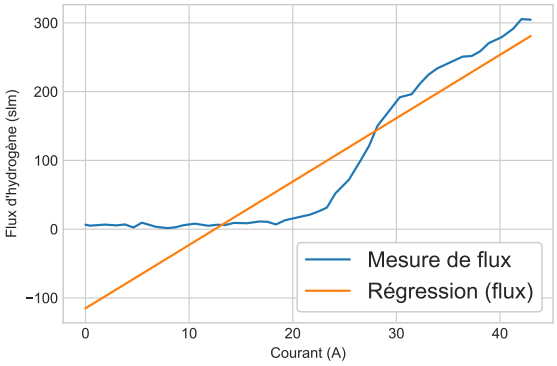
[118] P. Liley, “Compressibility factor,” Feb 2011. [En ligne]. Disponible : https://www.thermopedia.com/content/645/#:~:text=Compressibility%20factor%2C%20usually%20defined%20as,correction%20factor%20to%20ideal%20behavior.

[119] H. A. resource center, “Hydrogen compressibility at different temperatures and pressures : Hydrogen tools.” [En ligne]. Disponible : https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-data/hydrogen-compressibility-different-temperatures-and-pressures

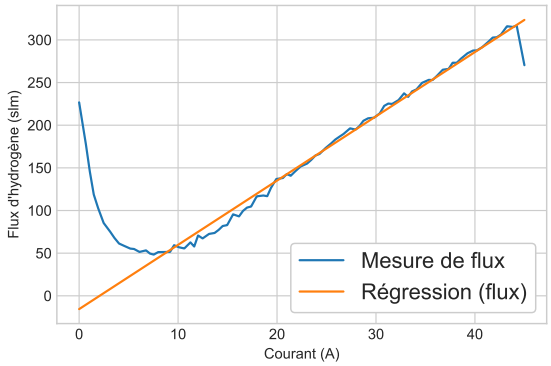
ANNEXE A MESURES DE RAMPES DE COURANT



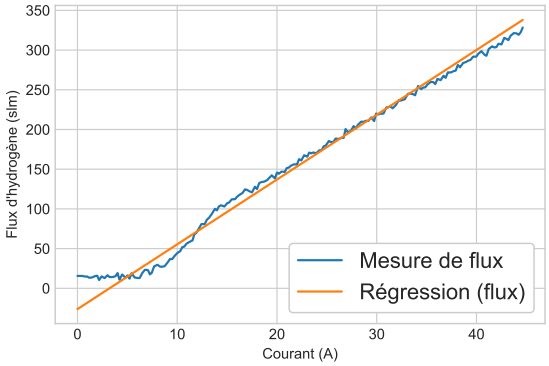
(a) 10 s



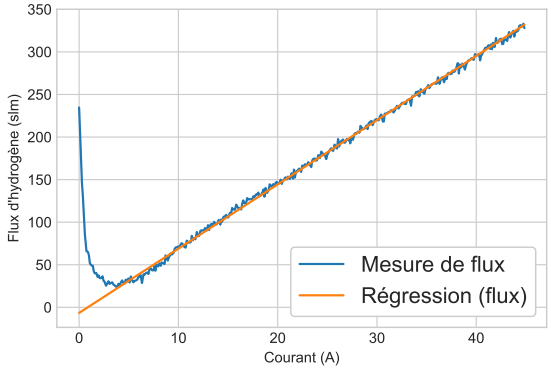
(b) 15 s



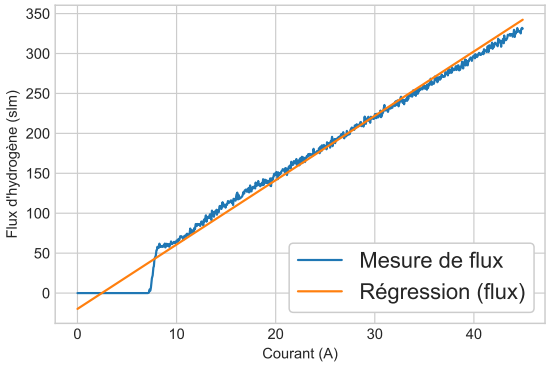
(c) 30 s



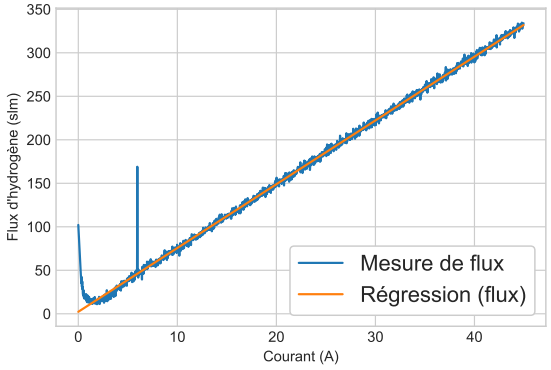
(d) 60 s



(e) 120 s



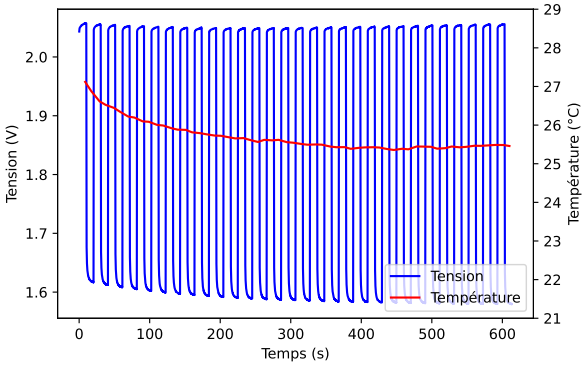
(f) 240 s



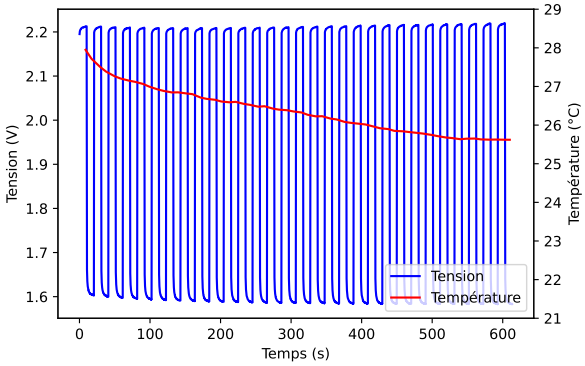
(g) 600 s

FIGURE A.1 Courbes de polarisation I-V pour des rampes de courant d'une durée de 10, 15, 30, 60, 120, 240 et 600 secondes.

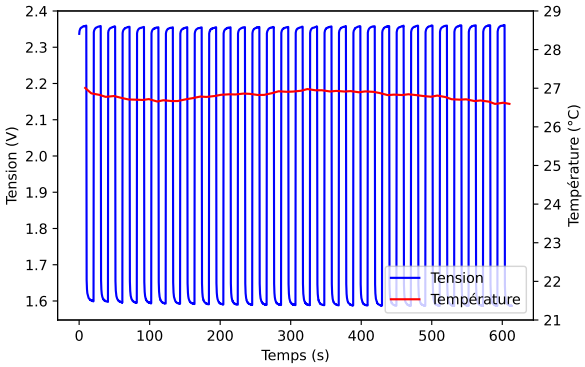
ANNEXE B MESURES D'ÉCHELONS DE COURANT 5 À 45 A



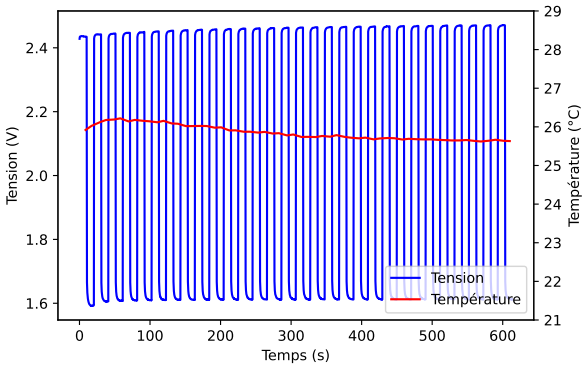
(a) 5 A



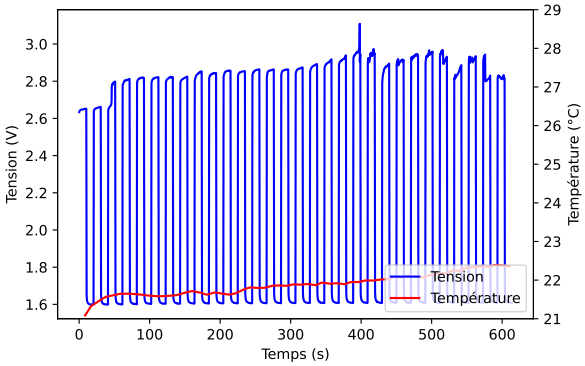
(b) 10 A



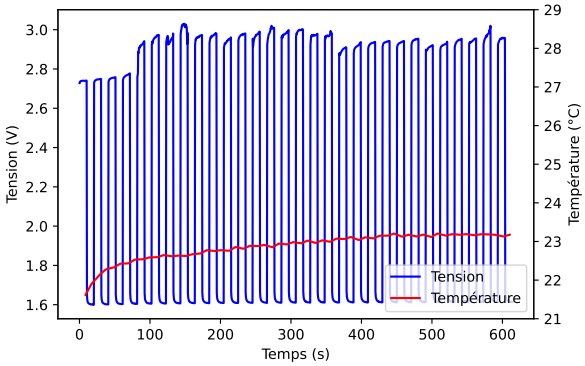
(c) 15 A



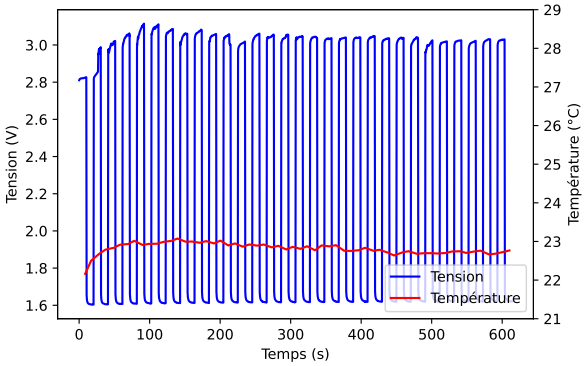
(d) 20 A



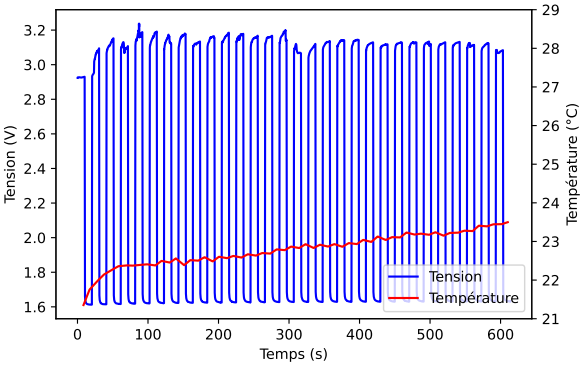
(e) 25 A



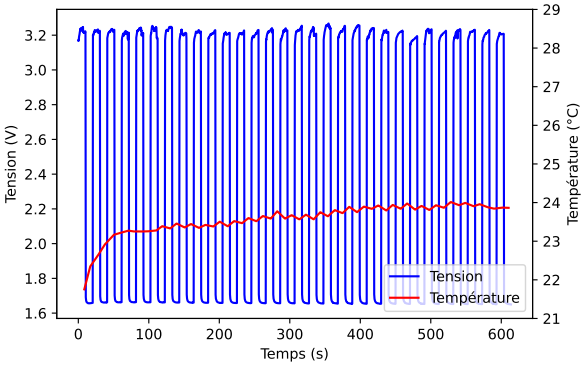
(f) 30 A



(e) 35 A



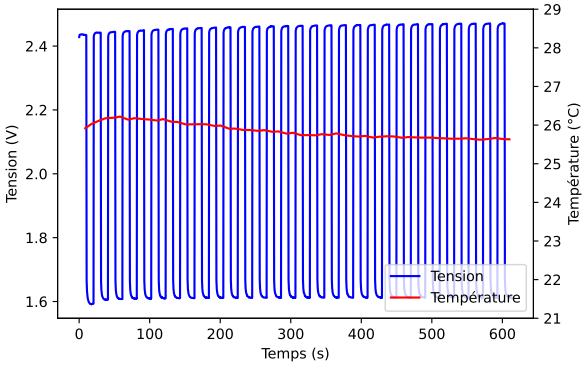
(f) 40 A



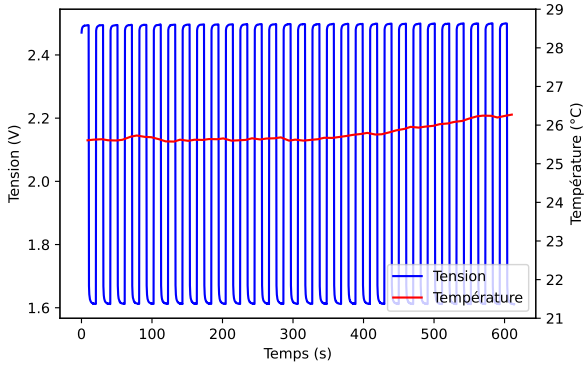
(g) 45 A

FIGURE B.1 Signal brut de la tension en fonction du temps pour des échelons de courant de 5 à 45 A.

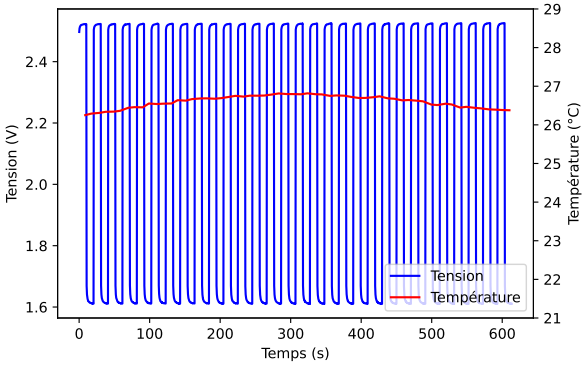
ANNEXE C MESURES D'ÉCHELONS DE COURANT 20 À 25 A



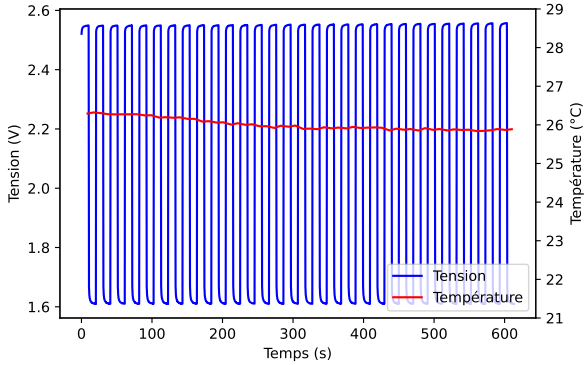
(a) 20 A



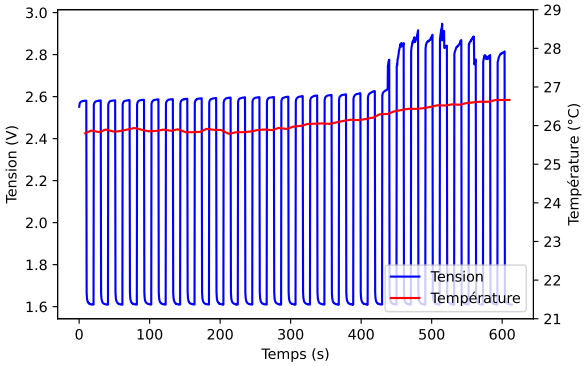
(b) 21 A



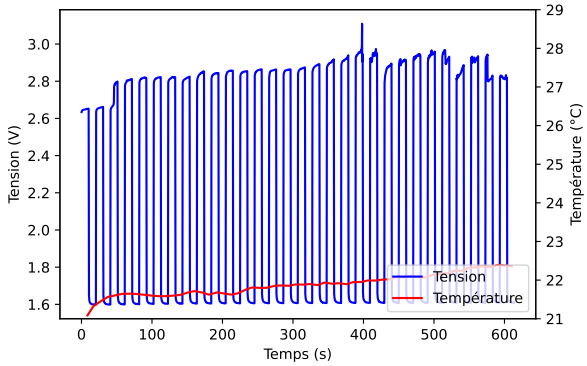
(a) 22 A



(b) 23 A



(a) 24 A



(b) 25 A

FIGURE C.1 Signal brut de la tension en fonction du temps pour des échelons de courant de 20 à 25 A.