



# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : Master

**Filière : Génie mécanique**  
**Option : Génie des composants photovoltaïques**

**THÈME : Production de l'énergie électrique verte  
à partir de l'énergie solaire photovoltaïque  
stockée sous forme hydrogène**

**Préparé par : Derardja Ahlem**

**Soutenu le : 26 juin 2013**

**Devant le jury :**

**Président : Tahar Taybi MAA UBBA**  
**Rapporteur : Daoudi Salim MCA UBBA**  
**Examineur : Raouache Hadj MCA UBBA**

**Année Universitaire 2012-2013**

## **REMERCIEMENT**

Avant tout, je remercie **ALLAH**, le tout puissant de m'avoir donné la force nécessaire pour mener à terme ce travail.

Tout d'abord je tiens à remercier **Dr. Daoudi Salim** pour l'encadrement qu'il m'a assuré et ses précieux et judicieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce projet, sa confiance témoignée, sans oublier sa qualité humaine. Il trouve ici ma gratitude et ma reconnaissance profonde.

Je remercie aussi **Dr. Hadj Raouache** pour son aide.

Mes remerciements s'adressent également à **messieurs les membres du jury** qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements s'étendent également à tous **nos enseignants** durant les années des études.

Je remercie enfin **les étudiants de la classe master 2 Génie des composants photovoltaïques** pour leur esprit de groupe et leur solidarité.

## بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرتك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوانك .. ولا تطيب

الجنة إلا برويتك

الله جل جلاله

..إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من جرح الكأس فأوحى ليستقيني قطرة حبه

إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة

إلى من حصد الأشواق عن دربي ليمهد لي طريق العلم

إلى القلب الكبير والدي العزيز

إلى من أروضتني الحب والحنان

إلى رمز الحب ويلسم الشفاء

إلى القلب الناصع بالبياض والكتبي العجيبة

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى ربّ حين حياتي خوتني

إلى من أنسني في دراستي وشاركني همومي

تذكراً وتقديراً

صديقتي

إلى الروح التي سكنته ووحى

إلى أستاذتي

إلى زميلتي وزميلتي

إلى الشموع التي تحترق لتضيء الآخرين

إلى كل من علمني حرفاً

أحلام دار أرواح

## Liste des tableaux

### Chapitre I

Tableau I-1 : coefficients de trouble du ciel.....	14
Tableau I-2 : Albédo typique de différents types de surfaces .....	15

### Chapitre II

Tableau II-1 : Caractéristiques des accumulateurs électrochimiques.....	41
Tableau II-2 : Variation de l'énergie de Gibbs de la réaction $H_2/O_2$ pour différentes températures.....	48
Tableau II-3 : Rendement maximal et tension à vide d'une pile PEM à différentes températures .....	50
Tableau II-4 : Différentes technologies des piles à combustible.....	66

### Chapitre III

Tableau III-1 : la densité de l'hydrogène à l'état gazeux avec la pression et le volume occupé.....	81
---	----

### Chapitre IV

Tableau IV-1 : Expressions progressives du modèle électrochimique de la PEMFC.....	93
Tableau IV-2 : Les valeurs des paramètres du modèle électrochimiques .....	95

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

Figure I-1 : Variation annuelle de la constante solaire $I_0$ .....	5
Figure I-2 : Nombre de masse d'air AMm.....	6
Figure I-3 : Variation saisonnière du rayonnement solaire .....	7
Figure I.4 : Les coordonnées géographiques.....	8
Figure I-5 : Coordonnées équatoriales .....	10
Figure I-6 : les coordonnées horizontales.....	11
Figure I-7 : La pente $\beta$ et l'orientation $\gamma$ permettent de définir la position de la surface .....	13
Figure I-8 : Moyenne annuelle de l'énergie reçue en Algérie.....	15
Figure I-9 : Structure d'une cellule solaire.....	17
Figure I-10 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .....	17
Figure I-11 : Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur.....	19
Figure I-12: Structure d'une cellule (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) .....	20
Figure I-13 : Courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque.....	20
Figure I-14 : Schéma équivalent idéal de la cellule PV .....	22
Figure I-15 : La caractéristique I (V) d'une cellule solaire .....	23
Figure I-16 : Schéma équivalent réel électrique de la cellule PV réelle.....	23
Figure I-17 : Caractéristiques résultantes d'un groupement de ns cellules en série .....	25
Figure I-18 : Caractéristiques résultant d'un groupement de np cellules en parallèle .....	25
Figure I-19 : Caractéristique résultante d'un groupement hybride de (np + ns) cellules identiques .....	26
Figure I-20 : répartition des différents types de Si sur le marché photovoltaïque.....	28
Figure I-21 : La méthode d'Czochralski .....	28

### Chapitre II

Figure II-1 : Principe de fonctionnement d'un convertisseur électrochimique .....	36
Figure II-2 : batterie à gaz .....	42
Figure II-3 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible .....	43
Figure II-4 : Représentation schématique de la zone de triple contact.....	46
Figure II-5 : Photo d'une plaque bipolaire .....	47
Figure II-6 : Entrées/sorties d'une pile à combustible.....	48
Figure II-7 : Rendement et puissance de la pile à combustible .....	51
Figure II-8 : Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....	53
Figure II-9 : Schéma de la pile à combustible – Cellule élémentaire.....	55
Figure II-10 : Electrode .....	56
Figure II-11 : Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline .....	58
Figure II-12 : Schéma de principe d'une pile à combustible à acide phosphorique.....	60

Figure II-13 : Schéma de principe d'une pile à combustible à carbonate fondu .....62  
Figure II-14 : Schéma de principe d'une pile à combustible à oxyde solide.....65

**Chapitre III**

Figure III-1 : Principe de l'électrolyse .....71  
Figure III-2 : principe schématique de l'électrolyse PEM .....74  
Figure III-3 : Schéma de principe de l'électrolyse alcaline.....76  
Figure III-4 : Schéma de principe de l'électrolyse à haute température.....77

**Chapitre IV**

Figure IV-1 : Effet des différentes polarisations .....88  
Figure IV-2 : Caractéristique tension-courant d'une pile PEM.....89  
Figure IV-3 : Courbe caractéristique du modèle électrochimique .....93  
Figure IV-4.a : Prototype de système solaire-hydrogène .....94  
Figure IV-4.b : Géométrie d'une pile à combustible PEM .....95  
Figure IV-5 : Courbe de caractérisation tension-courant. ....96  
Figure IV-6 : Courbe de la puissance en fonction du courant. ....97  
Figure IV-7 : Courbe de rendement électrique de la pile PEM en fonction du courant. ....98

---

## NOMENCLATURE

$I_0$  : Constante solaire

$N$  : Numéro du jour dans l'année

$AM_m$  : Nombre d'air masse

$p$  : Pression ( $N \cdot m^{-2}$ )

$A$  : Elévation du soleil sur l'horizon ( $^\circ$ )

$Z$  : Altitude (Km)

$\varphi$  : Latitude

$L$  : Longitude

$Z$  : Altitude (Km)

$d$  : Déclinaison

$H$  : Angle horaire du soleil

$h$  : Hauteur du soleil

$a$  : Azimut du soleil

$\theta_z$  : Angle zénithal

$DE$  : Décalage horaire par rapport au méridien de Greenwich

$TSV$  : Temps solaire vrai

$TL$  : Temps légal

$E_t$  : Correction de l'équation du temps

$TSM$  : Temps solaire moyen

$TU$  : Temps universel

$TC$  : Temps civil

$\alpha$  : Angle d'incidence

$\beta$  : Pente

$\gamma$  : Orientation

$I_G$  : Rayonnement solaire global

$I_D$  : Rayonnement solaire direct

$I_d$  : Rayonnement solaire diffus

$\rho$  : Albédo du sol

$V_{co}$  : Tension de circuit ouvert (V)

$I_{cc}$  : Courant de court-circuit (A)

- $P_m$  : Point de puissance maximale (watt)
- $P_c$  : Puissance crête
- FF : Facteur de forme
- $\eta$  : Rendement de la cellule photovoltaïque
- $I_{ph}$  : Courant photo-généré (A)
- $I_d$  : Courant traversant la diode (A)
- $I$  : Courant de sortie (A)
- $q$  : Charge de l'électron ( $1.9 \times 10^{-19}$  C)
- $k$ : Constante de Boltzmann
- $I_s$  : Courant de saturation (A)
- $V$  : Tension à la borne de la diode (V)
- $T$  : Température absolue (en kelvin)
- $R_s$ : Résistance série ( $\Omega$ )
- $R_{sh}$ : Résistance shunt ( $\Omega$ )
- $n_p$  : Nombre des cellules en parallèle
- $n_s$  : Nombre des cellules en série
- $F$  : Constante de Faraday et vaut 96487 coulombs/mol
- $E_0$  : Tension à vide d'une cellule idéale, à température et pression données
- $\Delta g_f$  : Variation de l'énergie de Gibbs de formation (J/mol)
- $\Delta s_f$  : Variation de l'entropie de formation (J/m<sup>3</sup>.K)
- $\Delta h_f$  : Variation de l'enthalpie de formation (J/m<sup>3</sup>)
- $V(gaz)$  : Volume du gaz mis en réaction (hydrogène ou oxygène) (m<sup>3</sup>)
- $PC$  : Pouvoir calorifique du comburant (j/m<sup>3</sup>)
- $F_{g(pile)}$  : Flux de gaz (mol/s)
- $E_{eq}$  : Force électromotrice de la pile (V)
- $t$ : Temps de l'électrolyse (s)
- $\eta_{act}$  : Polarisation d'activation
- $\eta_{ohm}$  : Polarisation ohmique
- $\eta_{conc}$  : Polarisation de concentration
- $C_{O_2}^*$  : Concentrations de l'oxygène (mol/cm<sup>3</sup>)
- $P_{cat h}$  : Pression de l'oxygène à la cathode



$\chi_{H_2O}^{sat}$  : Fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidifié

$P_{anode}$  : Pression de l'hydrogène à l'anode

$R_C$  : Résistance équivalente de contact à la conduction des électrons

$R_M$  : Résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons

$l$  : Epaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ )

$r_M$  : Résistance spécifique de la membrane ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )

$\lambda_{H_2O/SO_3^-}$  : Teneur en eau dans la membrane



***Table des matières***

**TABLE DES MATIERES :**

Remerciement	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Energie solaire et conversion photovoltaïque</b>	
Introduction .....	4
I.1. Energie solaire.....	5
I.1.1 soleil.....	5
I.1.2. Constante solaire.....	5
I.1.3. Nombre d'air masse .....	6
I.1.4. L'éclairement .....	7
I.1.5. Irradiation solaire .....	7
I.1.6. Le rayonnement solaire.....	7
I.1.7. Mouvement du globe terrestre .....	7
I.1.8. Repérage d'un site sur la surface terrestre .....	8
I.1.8.1. Latitude ( $\varphi$ ) .....	8
I.1.8.2. Longitude ( $L$ ) .....	8
I.1.8.3. Altitude ( $Z$ ).....	8
I.1.9. Position du soleil.....	9
I.1.9.1. Coordonnées équatoriales .....	9
I.1.9.1.1. Déclinaison ( $d$ ).....	9
I.1.9.1.2. Angle horaire du soleil $H$ .....	9
I.1.9.2. Coordonnées horizontales .....	10
I.1.9.2.1. Hauteur du soleil ( $h$ ).....	10
I.1.9.2.2. Azimut du soleil ( $\alpha$ ).....	11
I.1.9.2.3. Angle zénithal ( $\theta_z$ ).....	11
I.1.10. Les temps solaires .....	12
I.1.10.1. Le temps solaire vrai (TSV).....	12
I.1.10.2. Le temps solaire moyen (TSM).....	12
I.1.10.3. Equation du temps ( $Et$ ).....	12
I.1.10.4. Temps légal ( $TL$ ).....	12
I.1.10.5. Temps universel ( $TU$ ).....	12
I.1.10.6. Temps civil ( $TC$ ) .....	12
I.1.11. Angle d'incidence du rayonnement solaire sur une surface quelconque .....	13
I.1.12. Répartition du rayonnement solaire .....	14
I.1.12.1. Rayonnement direct .....	14
I.1.12.2. Rayonnement diffus .....	14

I.1.13. Rayonnement en Algérie.....	15
I.2. Conversion photovoltaïque .....	16
I.2.1. L'énergie solaire photovoltaïque.....	16
I.2.2. Cellule photovoltaïque .....	16
I.2.2.1. Description .....	16
I.2.2.2. Principe de fonctionnement de la cellule solaire.....	17
I.2.3. Les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque .....	20
I.2.3.1. Tension de circuit ouvert $V_{co}$ .....	21
I.2.3.2. Courant de court-circuit $I_{cc}$ .....	21
I.2.3.3. Point de puissance maximale $P_m$ .....	21
I.2.3.4. Puissance-crête.....	21
I.2.3.5. Facteur de forme $ff$ .....	21
I.2.3.6. Rendement .....	21
I.2.4. Modèle mathématique.....	22
I.2.4.1. Schéma équivalent idéal de la cellule photovoltaïque.....	22
I.2.4.2. Schéma équivalent réel de la cellule photovoltaïque .....	23
I.2.5. Architecture classique d'un générateur photovoltaïque .....	24
I.2.5.1. Regroupement des cellules en séries.....	24
I.2.5.2. Regroupement des cellules en parallèles.....	25
I.2.5.3. Regroupement des cellules mixtes .....	26
I.2.6. Les différentes filières photovoltaïques .....	26
I.2.6.1. Cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs .....	26
I.2.6.1.1. Filière silicium .....	27
a. Silicium monocristallin.....	28
b. Silicium poly-cristallin .....	29
c. Silicium amorphe.....	29
I.2.6.1.2. Autres semi-conducteurs.....	29
a. CdTe .....	30
b. CIS.....	30
c. CIGS .....	30
I.2.6.2. Les cellules photovoltaïques organiques.....	30
I.2.7. Avantages de l'énergie photovoltaïque .....	31
I.2.8. Inconvénients de l'énergie photovoltaïque .....	32
Conclusion.....	33
<b>Chapitre II : Stockage de l'énergie solaire photovoltaïque</b>	
Introduction .....	35
II.1. Les accumulateurs électrochimiques .....	36
II.1.1. Définition.....	36
II.1.2. Principe de fonctionnement .....	36
II.1.3. Caractéristiques principales d'un accumulateur .....	37

II.1.3.1. Rendement faradique .....	37
II.1.3.2. Rendement énergétique.....	37
II.1.3.3. Capacité .....	37
II.1.3.4. Autodécharge .....	37
II.1.3.5. Profondeur de décharge .....	38
II.1.3.6. La durée de vie.....	38
II.1.4. Types d'accumulateurs électrochimiques .....	38
II.1.4.1. Accumulateur au plomb.....	38
II.1.4.2. Les Accumulateurs au Nickel cadmium .....	39
II.1.4.3. Les accumulateurs Nickel Métal Hydrures (NiMH).....	40
II.2. Piles à combustible .....	41
II.2.1. Généralités .....	41
II.2.2. Définition.....	42
II.2.3. Principe de fonctionnement .....	43
II.2.4. Les composants du cœur de la pile à combustible.....	44
II.2.4.1. Membrane .....	44
II.2.4.2. Electrodes .....	44
II.2.4.3. Plaque bipolaire .....	46
II.2.5. Performances électriques des piles à combustible .....	46
II.2.5.1. Energie libre de Gibbs, tension à vide .....	47
II.2.5.2. Rendement d'une cellule .....	49
II.2.5.3. Rendement faradique .....	51
II.2.5.4. Flux des gaz consommés .....	52
II.2.6. Technologie des piles à combustible .....	52
II.2.6.1. Pile à combustible à membrane échangeuse protons (PEMFC) .....	52
II.2.6.1.1. Architecture d'une PEMFC .....	54
a. L'électrolyte (Membrane).....	55
b. Les électrodes.....	55
c. Les plaques bipolaires .....	56
II.2.6.1.2. Propriétés .....	56
II.2.6.1.3. Avantages et Inconvénients .....	56
II.2.6.1.4. Applications.....	57
II.2.6.2. Pile à combustible alcaline (AFC) .....	57
II.2.6.2.1. Propriétés .....	58
II.2.6.2.2. Avantages et inconvénients .....	59
II.2.6.2.3. Applications.....	59
II.2.6.3. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) .....	59
II.2.6.3.1. Propriétés .....	61
II.2.6.3.2. Avantages et inconvénients .....	61
II.2.6.3.3. Applications.....	61
II.2.6.4. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC).....	62

II.2.6.4.1. Propriétés .....	63
II.2.6.4.2. Avantages et inconvénients .....	63
II.2.6.4.3. Applications .....	63
II.2.6.5. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC) .....	63
II.2.6.5.1. Propriétés .....	65
II.2.6.5.2. Avantages et inconvénients .....	65
II.2.6.5.3. Applications .....	66
Conclusion.....	67
<b>Chapitre III : Production et stockage de l'hydrogène</b>	
Introduction .....	69
III.1. Production de l'hydrogène .....	70
III.1.1. Production de l'hydrogène à partir de l'électrolyse.....	70
III.1.1.1. Electrolyse .....	70
III.1.1.2. Tension réversible et tension thermoneutre.....	72
III.1.1.3. Rendement d'un électrolyseur.....	72
III.1.1.3.1. Rendement énergétique .....	72
III.1.1.3.2. Rendement Faradique.....	73
III.1.1.4. Flux des gaz produit .....	73
III.1.1.5. Technologies des électrolyseurs .....	74
III.1.1.5.1. Electrolyseurs PEM.....	74
III.1.1.5.2. Électrolyse alcaline.....	75
III.1.1.5.3. Électrolyse à haute température.....	76
III.1.2. Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures.....	77
III.1.2.1. Vaporeformage .....	77
III.1.2.2. Oxydation partielle .....	78
III.1.3. Production de l'hydrogène a partir de la gazéification de la biomasse .....	79
III.1.4. Production de l'hydrogène à partir des cycles thermochimiques .....	79
III.1.4.1. Cycle iode-soufre .....	79
III.1.4.2. Cycle hybride Westinghouse.....	80
III.1.4.3. Cycle UT-3 .....	80
III.2. Stockage de l'hydrogene .....	80
III.2.1. Stockage sous pression.....	81
III.2.2. Stockage liquide .....	81
III.2.3. Stockage sous forme d'hydrures .....	82
Conclusion.....	84
<b>Chapitre IV : Utilisation de l'hydrogène pour la production de l'énergie électrique verte</b>	
Introduction .....	86
IV.1. Conversion énergétique de l'hydrogène.....	87
IV.1.1. Moteurs thermiques à hydrogène .....	87
IV.1.2. Piles à combustible.....	87

---

IV.1.2.1. Bilan des polarisations .....	87
IV.1.2.1.1. Aux faibles densités de courant.....	89
IV.1.2.1.2. Aux densités de courant moyennes .....	90
IV.1.2.1.3. Aux densités de courant élevées.....	91
IV.1.2.1.4. Potentiel réel global.....	92
IV.1.2.2. Présentation des expressions empiriques de polarisation et de coefficients paramétriques d'un modèle électrochimique .....	92
IV.2. Résultats et discussion.....	94
IV.2.1. Logiciel COMSOL.....	94
IV.2.2. Modélisation le problème physique .....	94
IV.2.2.1. Courbe de caractéristique Tension-courant.....	96
IV.2.2.2. Courbe de la puissance en fonction de l'intensité du courant .....	97
IV.2.2.3. Courbe du rendement électrique de la pile en fonction de l'intensité du courant .....	98
Conclusion.....	99
Conclusion générale .....	100
Bibliographie	



***Introduction générale***



## **INTRODUCTION GENERALE**

L'énergie est la base de toute activité humaine. De nos jours, une grande partie de la demande mondiale en énergie est assurée à partir de ressources fossiles. Cependant, les réserves de combustibles fossiles sont limitées. Certains pays développés se sont orientés vers l'énergie nucléaire, alors que cette dernière n'est pas à la portée de tous les états et surtout des pays en voie de développement et présente des risques d'accidents graves.

En effet, la croissance de la demande énergétique mondiale, l'épuisement inévitable des ressources fossiles, à plus ou moins long terme, et la détérioration de l'environnement causée par ces types d'énergies, a incité au développement de nouvelles sources d'énergies, renouvelables, assurant ainsi une durabilité et une protection de l'environnement qui est devenue un point très important[1].

Parmi ces énergies, l'énergie issue du soleil répond actuellement à ces critères à la fois d'abondance à la surface terrestre et de régénération infinie à notre échelle. Elle peut ainsi être utilisée directement sous forme thermique et depuis la découverte de l'effet photovoltaïque, convertie en énergie électrique. Cette dernière, bien qu'elle soit connue depuis de nombreuses années, comme source pouvant produire de l'énergie allant de quelques milliwatts au mégawatt[2]. Le problème de l'énergie solaire est l'intermittence et les conditions climatiques irrégulières. Ce problème nécessite de trouver des moyens de stockage efficaces et respectant l'environnement pour assurer la continuité de la fourniture électrique aux usagers dans le cas d'absence ou diminution de production de l'électricité.

Le but poursuivi dans le cadre de ce travail est d'évaluer la possibilité de stockage d'électricité sous forme d'hydrogène produit par électrolyse afin d'utiliser dans des applications stationnaires de petites tailles, isolées du réseau, alimentées par un champ photovoltaïque.

Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. De plus, l'hydrogène peut apporter une réponse aux enjeux climatiques en permettant de rationaliser l'utilisation des énergies renouvelables par nature dispersées et aléatoires. L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, est alors exploité son caractère stockable permettant d'une part, de s'affranchir du côté aléatoire de ces modes de production, et d'autre part, de répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté des notions importantes sur le gisement solaire, ensuite présenté le fonctionnement d'une cellule en expliquant brièvement le phénomène photovoltaïque et les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque. Le deuxième chapitre expose le stockage de l'énergie photovoltaïque par les accumulateurs électrochimiques et la pile à combustible. Le troisième chapitre représente une étude sur les modes de production et de stockage de l'hydrogène. Le quatrième chapitre présente la conversion énergétique de l'hydrogène et les résultats de simulation d'une pile à combustible de type PEM obtenus au cours de cette étude.

La pile à combustible s'impose alors naturellement comme le chaînon manquant en transformant l'énergie chimique en énergie électrique pouvant être manipulée avec des rendements élevés[3].



***Chapitre I :***

***Energie solaire et***

***conversion***

***photovoltaïque***

## **INTRODUCTION**

Avec la pleine expansion de la demande énergétique qui ne cessera de croître dans les prochaines années. Un très grand pourcentage de l'énergie requise pour combler ce besoin provient des ressources fossiles (hydrocarbures, charbon...) et fissiles (uranium). L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables, tant au niveau local (émissions polluantes) qu'au niveau global (effet de serre). Il devient aujourd'hui indispensable de réduire les émissions de gaz à effet de serre (notamment de CO<sub>2</sub>) pour limiter les changements climatiques. La recherche de sources alternatives d'énergie renouvelables est donc un secteur en plein essor. Non seulement ces sources doivent être renouvelables, mais il faut aussi que celles-ci soient non dommageables pour l'environnement[3].

Il y'a trois sources d'énergie renouvelable de nature très différentes et d'importances quantitatives extrêmement inégales : le soleil et tout ce qui en dérive, la géothermie naturelle et les marées [4]. La quantité totale d'énergie solaire reçue au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz et d'uranium. Mais dans la plupart des cas, une conversion (transformation) de l'énergie du rayonnement solaire en électricité est nécessaire [5].

Le rayonnement solaire est une source d'énergie verte et inépuisable. Capturer l'énergie solaire procure en outre une source d'énergie qui respecte l'environnement[6].

## I.1. ENERGIE SOLAIRE

### I.1.1 SOLEIL

Le soleil est une sphère gazeuse composée presque totalement d'hydrogène. Son diamètre est de 1 391 000 km (100 fois celui de la Terre), sa masse est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{27}$  tonnes.

Toute l'énergie du soleil provient de réactions thermonucléaires qui s'y produisent. Elles transforment à chaque seconde  $564 \cdot 10^6$  tonnes d'hydrogène en  $560 \cdot 10^6$  tonnes d'Hélium, la différence de 4 millions de tonnes est dissipée sous forme d'énergie ( $E = mc^2$ ), ce qui représente une énergie totale de  $36 \cdot 10^{22}$  kW. La Terre étant à une distance de  $150 \cdot 10^6$  km du Soleil, elle reçoit une énergie de  $1,8 \cdot 10^{17}$  W[7].

### I.1.2. CONSTANTE SOLAIRE

La constante solaire  $I_0$  est le flux d'énergie reçu par seconde et par mètre carré, c'est-à-dire la puissance reçue par  $1 \text{ m}^2$  placé perpendiculairement aux rayons solaires, à la limite extérieure de l'atmosphère terrestre. Sa valeur moyenne actuelle est de  $1367 \text{ W/m}^2$ [8].

En réalité, la distance Terre-soleil varie au cours de l'année de  $\pm 1,7 \%$  ; il en résulte une variation simultanée de la constante solaire de  $\pm 3,4 \%$ . La figure I-1 traduit ces variations annuelles qu'on peut approcher par la formule sinusoidale :

$$I_0 = 1367 (1 + 0.034 \cos[0.986 \cdot (N - 2)]) \quad (I.1)$$

dans laquelle N est le numéro du jour dans l'année.

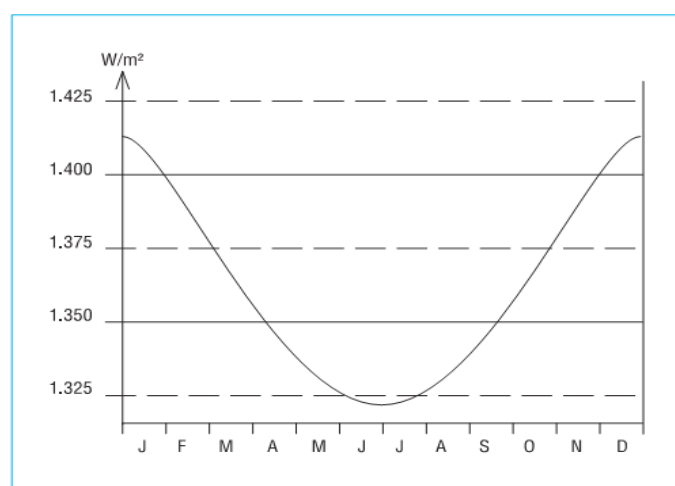


Figure I-1 : Variation annuelle de la constante solaire  $I_0$  [8].

### I.1.3. NOMBRE D'AIR MASSE

Pour tenir compte de la position relative du Soleil qui modifie l'épaisseur d'atmosphère traversée[9], on introduit un coefficient  $AM_m$  appelé masse atmosphérique ou nombre d'air massé défini par :

$$AM_m = \frac{p}{1013 \sin A} \text{Exp} \left( -\frac{Z}{7.8} \right) \quad (I.2)$$

Avec :

$p$  : pression ( $N.m^{-2}$ )

$A$  : élévation du soleil sur l'horizon ( $^\circ$ ) ( $90^\circ$  au zénith)

$Z$  : altitude (Km)

Dans les conditions normales et au niveau de la mer, l'expression simplifiée suivante :

$$AM_m \approx \frac{1}{\sin A} \quad (I.3)$$

Ainsi lorsque le Soleil est au zénith (figure I-2), on dit que l'on a les conditions AM1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7,8 km). Avec un soleil à  $30^\circ$  sur l'horizon, on obtient les conditions AM2. Hors atmosphère, à haute altitude, on définit les conditions AM0.

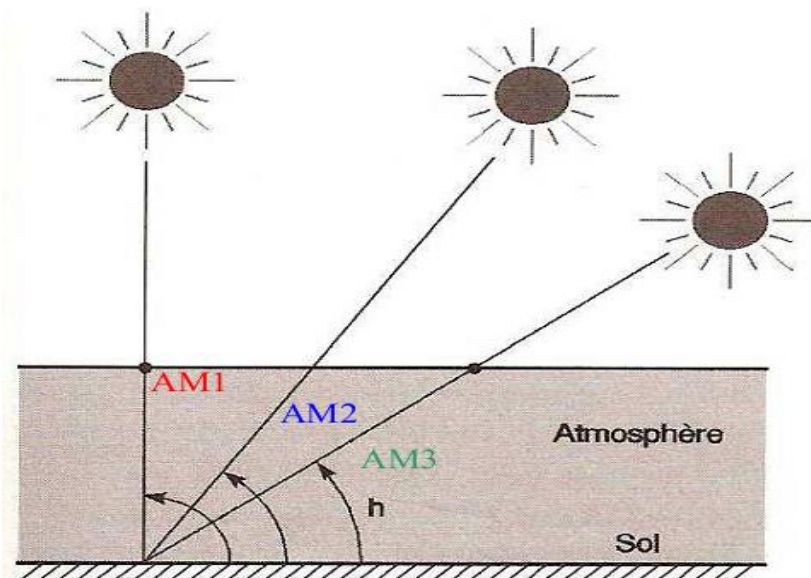


Figure I-2 : Nombre de masse d'air  $AM_m$  [1].

### I.1.4. L'ECLAIREMENT

C'est le rayonnement instantané en  $W/m^2$ , il est un flux lumineux reçu à un moment donné[10].

### I.1.5. IRRADIATION SOLAIRE

C'est le rayonnement intégré ( $Wh/m^2$ ) qui est l'énergie totale disponible pendant un certain temps. On obtient cette énergie globale en multipliant le rayonnement instantané par le temps[10].

### I.1.6. LE RAYONNEMENT SOLAIRE

Le rayonnement arrivant au sol dépend de la réflectance de la surface terrestre et des effets de l'atmosphère qui interviennent dans le double trajet (soleil-terre et terre-satellite) que fait le rayonnement à travers l'atmosphère. Pour connaître l'énergie reçue à un site donné, il est nécessaire de repérer ce site sur la surface terrestre, de connaître la position et la trajectoire du soleil dans la voûte céleste et les mouvements de la terre autour du soleil[11].

### I.1.7. MOUVEMENT DU GLOBE TERRESTRE

La terre décrit autour du soleil une orbite elliptique quasi circulaire avec une période de 365,25 jours. Le plan de cette orbite est appelé plan de l'écliptique. C'est au solstice d'hiver (21 décembre) que la terre est la plus proche du soleil, et au solstice d'été (22 juin) qu'elle en est la plus éloignée (figure I-3).

La terre tourne sur elle-même avec une période de 24h. Son axe de rotation (l'axe des pôles) a une orientation fixe dans l'espace. Il fait un angle  $d = 23^{\circ}27'$  avec la normale au plan de l'écliptique[12].

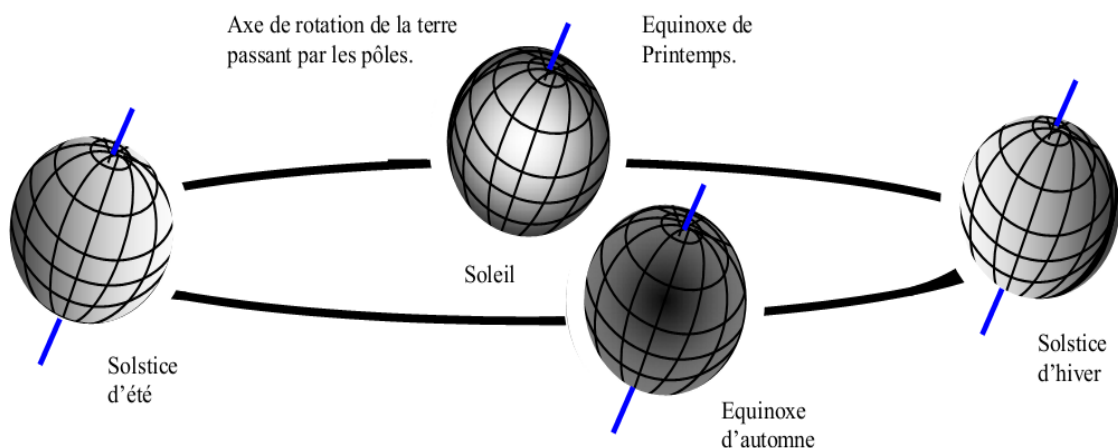


Figure I-3 : Variation saisonnière du rayonnement solaire [12].

### I.1.8. REPERAGE D'UN SITE SUR LA SURFACE TERRESTRE

Les coordonnées géométriques utilisées pour déterminer la localisation d'un point sur la surface terrestre (figure I-4) sont :

#### I.1.8.1. Latitude( $\varphi$ )

Donne la localisation d'un point par rapport à l'équateur, elle varie de  $0^\circ$  à l'équateur à  $90^\circ$  N (ou S) aux pôles. Elle représente la distance angulaire du site S par rapport au plan de l'équateur.

$\varphi$  Varie de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$  tel que : 
$$\begin{cases} \varphi > 0 \text{ vers le Nord} \\ \varphi < 0 \text{ vers le Sud} \end{cases}$$

#### I.1.8.2. Longitude(L)

Permet de localiser un point à l'Est ou à l'Ouest d'une ligne Nord- Sud de référence appelée le méridien (Greenwich)[13].

L varie de  $-180^\circ$  à  $+180^\circ$  tel que : 
$$\begin{cases} L > 0 \text{ à l'est de méridien de Greenwich.} \\ L < 0 \text{ à l'ouest du méridien de Greenwich.} \end{cases}$$

#### I.1.8.3. Altitude (Z)

C'est l'altitude d'un point correspondant à la distance verticale entre ce point et une surface de référence théorique (le niveau de la mer =0), elle est exprimée en mètre[14].

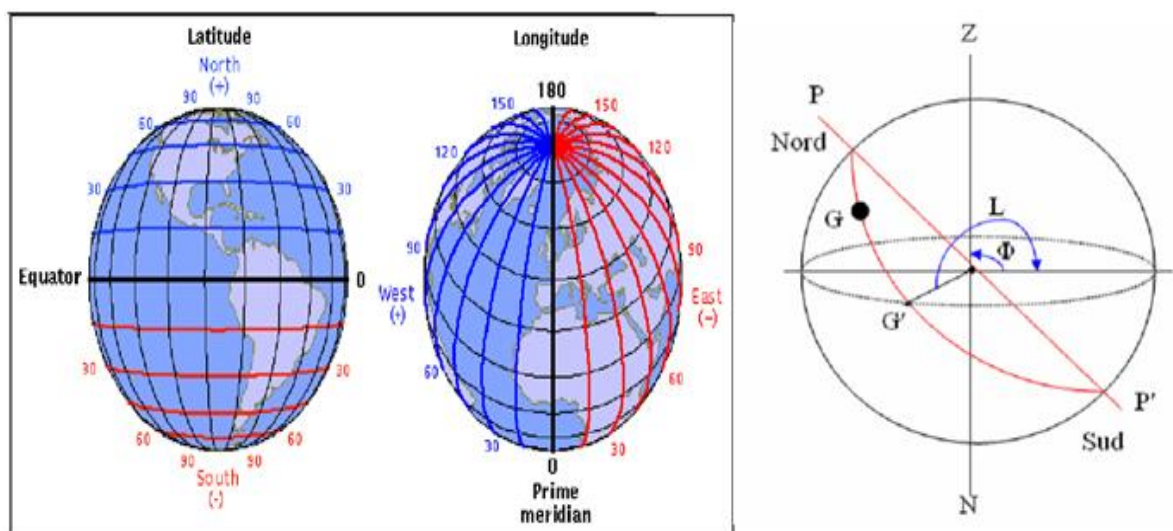


Figure I.4 : Les coordonnées géographiques[14]



### I.1.9. POSITION DU SOLEIL

Pour un lieu donné, la position du soleil est repérée à chaque instant de la journée et de l'année par deux systèmes de coordonnées différents [15]:

- Par rapport au plan équatorial de la terre (repère équatorial).
- Par rapport au plan horizontal du lieu (repère horizontal).

#### I.1.9.1. Coordonnées équatoriales

##### I.1.9.1.1. Déclinaison ( $d$ )

C'est l'angle fait par le plan de l'équateur avec celui de l'écliptique (figure I-5). Elle est variée au cours de l'année de  $+23^{\circ}27'$  à  $-23^{\circ}27'$  et détermine l'inégalité des durées des jours. La déclinaison  $d$  est donnée par la relation suivante [16]:

$$d = 23.45 \sin\left(\frac{360}{365}(N + 284)\right) \quad (I.4)$$

$N$  : Le numéro du jour dans l'année compté à partir du 1<sup>ier</sup> janvier (1 à 366).

Elle est comptée positivement de 0 à  $+90^{\circ}$  de (E) vers P (pole boréal), et négativement de 0 à  $-90^{\circ}$  de (E) vers P' (pole austral).

##### I.1.9.1.2. Angle horaire du soleil ( $H$ )

C'est l'angle que fait les projections de la direction du soleil avec la direction du méridien du lieu (figure I-5), l'angle horaire du soleil varie à chaque instant de la journée selon la relation [17] :

$$H = 15(TSV - 12) \quad (I.5)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} TSV = TL - DE + \left(\frac{E_t + 4L}{60}\right) (I.6) \\ E_t = 9.87 \cdot \sin 2N' - 7.35 \cos N' - 1.5 \sin N' (I.7) \\ N' = \frac{360}{365}(N - 81) (I.8) \\ DE = +1 \text{ pour l'Algérie} \end{cases}$$

$DE$  : Décalage horaire par rapport au méridien de Greenwich.

$TSV$  : Temps solaire vrai = temps repéré de façon que le soleil se trouve au zénith à midi.

$TL$  : Temps légal = temps donné par une montre.

$E_t$  : Correction de l'équation du temps.

$L$  : Longitude du lieu.

L'angle horaire  $H$  varie de  $-180^\circ$  à  $+180^\circ$

On prend:  $\begin{cases} H > 0 & \text{après midi} \\ H < 0 & \text{le matin} \\ H = 0 & \text{midi TSV} \end{cases}$

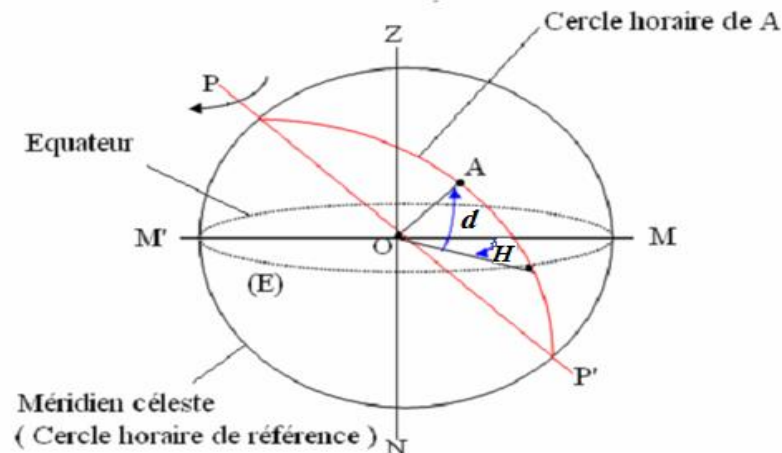


Figure I-5 : Coordonnées équatoriales[14].

### I.1.9.2. Coordonnées horizontales

Les coordonnées horizontales dépendent du lieu d'observation. Elles ont comme plan de référence le plan horizontal. Perpendiculaire au vertical du lieu. Un objet est repéré dans ce système de coordonnées par ces composantes (figure I-6):

#### I.1.9.2.1. Hauteur du soleil ( $h$ )

La hauteur angulaire du soleil, communément appelée hauteur du soleil ou élévation du soleil, est l'angle compris entre la direction apparente du soleil avec sa projection sur le plan horizontal du lieu considéré. Sa valeur est nulle au lever ou au coucher du soleil et maximale lorsque le soleil est à son zénith. Elle varie au cours de la journée en fonction de la déclinaison de l'angle horaire, et de la latitude  $\varphi$ , de façon telle que :

$$\sin h = \cos d \cdot \cos H \cdot \cos \varphi + \sin d \cdot \sin \varphi \quad (I.9)$$

Il s'agit de la formule fondamentale, permettant de connaître, quels que soient le jour, l'heure, le lieu et la hauteur du soleil sur l'horizon. La hauteur maximale du soleil (à midi solaire) :

$$h_{max} = \frac{\pi}{2} - \varphi + d \quad (I.10)$$

### I.1.9.2.2. Azimut du soleil ( $\alpha$ )

C'est l'angle compris entre la projection de la direction du soleil sur le plan horizontal et la direction sud ou nord. Il est mesuré commençant par le nord ou par le sud soit vers l'est soit vers l'ouest à travers un axe de 360 (l'azimut est compris entre  $-180^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ$ )[12].

Dans l'hémisphère nord, l'origine d'azimut correspond à la direction du sud. L'angle d'azimut est compté positivement vers l'ouest et négativement vers l'est.

Dans l'Atlas solaire de l'Algérie[18], Capderou a utilisé la formule suivante pour calculer l'azimut du soleil :

$$\sin \alpha = \frac{\cos d \cdot \cos H \cdot \sin \varphi - \sin d \cdot \cos \varphi}{\cos h} \quad (I.11)$$

### I.1.9.2.3. Angle zénithal ( $\theta_z$ )

C'est l'angle entre le zénith local et la ligne joignant l'observateur et le soleil[12]. Il varie de 0 à 90°.

$$\cos \theta_z = \cos \delta \cdot \cos H \cdot \cos \varphi + \sin \delta \cdot \sin \varphi \quad (I.12)$$

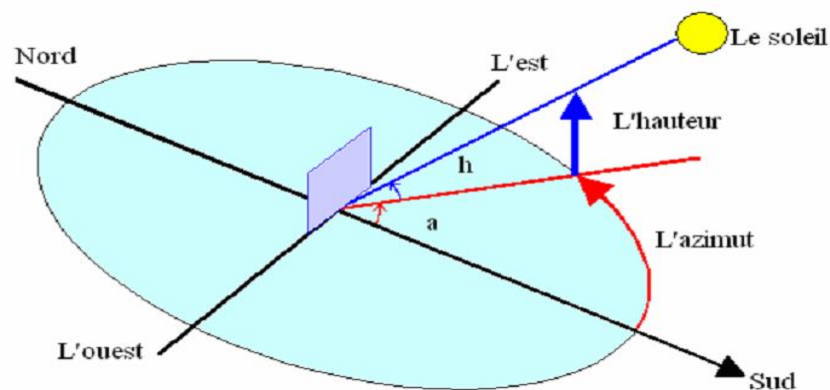


Figure I-6 : les coordonnées horizontales [14]

## I.1.10. LES TEMPS SOLAIRES

### I.1.10.1. Le temps solaire vrai (TSV)

Il est défini par l'angle horaire  $H$  entre le plan méridien passant par le centre du soleil et le méridien du lieu considéré. Il est compté de 0 à 24 h à partir du midi vrai lorsque le soleil culmine en un lieu donné.

La vitesse de la Terre sur sa trajectoire étant soumise à des variations, le jour solaire vrai n'est pas constant. Ainsi, un temps solaire moyen a été retenu comme unité de temps.

### I.1.10.2. Le temps solaire moyen (TSM)

En un lieu donné est l'angle horaire moyen du soleil, il est compté de 0 à 24 h à partir de midi moyen. Le temps solaire moyen est basé sur un soleil « moyen » fictif qui se déplacerait à vitesse constante tout au long de l'année. La durée d'un jour solaire moyen est de 24h, quel que soit le jour de l'année.

### I.1.10.3. Equation du temps ( $E_t$ )

Est la correction positive ou négative qu'il convient d'ajouter au temps solaire moyen pour connaître le temps solaire vrai :

$$E_t = TSV - TSM \quad (I.13)$$

### I.1.10.4. Temps légal ( $TL$ )

Est le temps que l'on utilise couramment. Il est décalé d'un nombre entier d'heures par rapport au fuseau origine, le méridien 0.

### I.1.10.5. Temps universel ( $TU$ )

Le temps civil du méridien origine passant par le laboratoire de Greenwich. Ce temps était anciennement désigné par GMT, c'est à dire Greenwich Mean Time (temps moyen du Méridien de Greenwich).

### I.1.10.6. Temps civil ( $TC$ )

C'est le temps solaire vrai augmenté de 12h car il est plus commode de prendre une origine dans une période d'inactivité humaine. La culmination du Soleil sert initialement d'origine des temps[19].

### I.1.11. ANGLE D'INCIDENCE DU RAYONNEMENT SOLAIRE SUR UNE SURFACE QUELCONQUE

Connaissant le flux reçu  $G$  par une surface perpendiculaire au rayonnement solaire  $I$ , il est possible de déterminer le flux reçu par une surface faisant un angle d'incidence  $\alpha$  avec le rayonnement : c'est simplement :

$$G = I \cos \alpha \quad (I. 14)$$

Il est donc nécessaire de savoir calculer l'angle d'incidence [8].

La figure I-7 précise les angles qui caractérisent la position de la surface :

- L'angle d'incidence  $\alpha$  est l'angle des rayons avec la normale à la surface.
- la pente  $\beta$  qui est l'angle de la surface avec le plan horizontal ;
- l'orientation  $\gamma$ , qui est définie dans le plan horizontal, par l'angle entre la projection de la normale à la surface et la direction sud.

L'angle d'incidence se calcule à partir de son *cosinus* par l'expression :

$$\cos \alpha = \sin \beta \cdot \cos H \cdot \cos(\alpha - \gamma) + \cos \beta \cdot \sin H \quad (I. 15)$$

Dans le cas particulier du plan horizontal ( $\beta = 0$ ), on trouve simplement :

$$\cos \alpha = \sin H \text{ soit } \alpha = 90^\circ - H$$

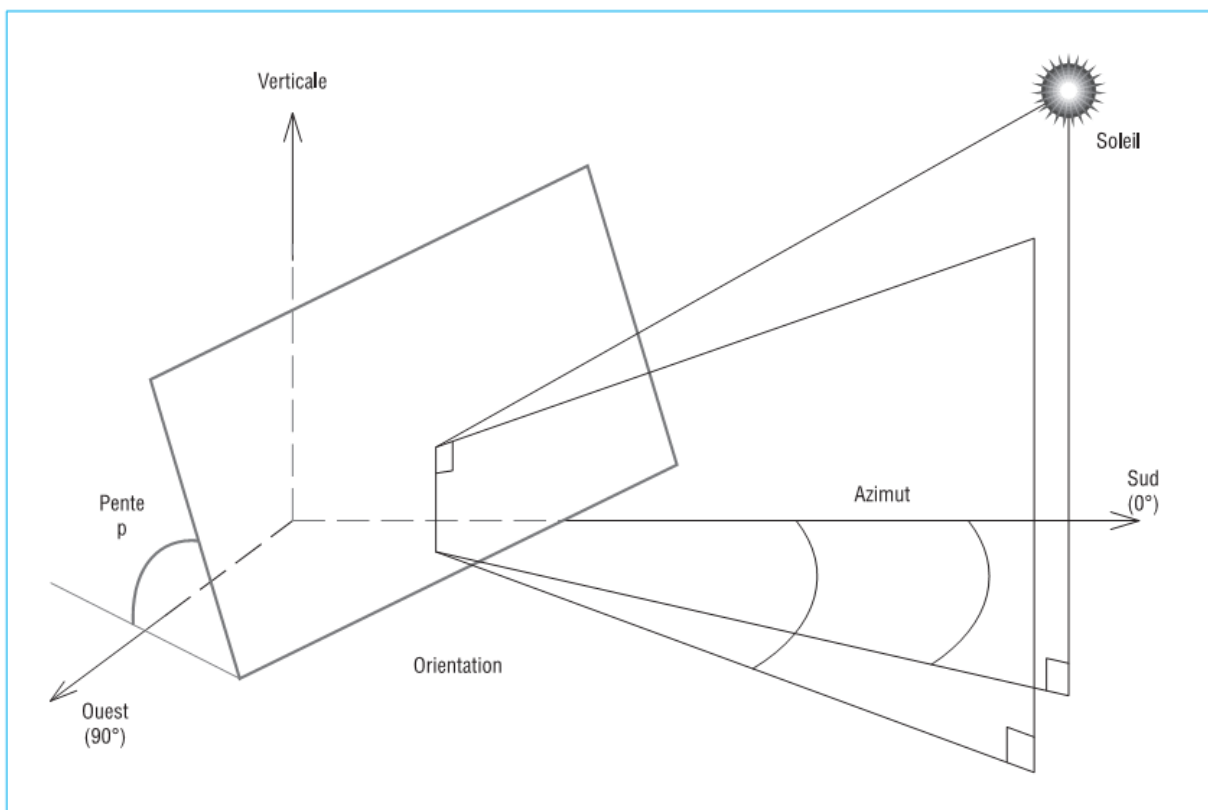


Figure I-7 : La pente  $\beta$  et l'orientation  $\gamma$  permettent de définir la position de la surface [8].

### I.1.12. REPARTITION DU RAYONNEMENT SOLAIRE

Le rayonnement solaire est affaibli par la réflexion, les diffusions multiples et l'absorption par les particules de poussière et les molécules de gaz. Le rayonnement solaire est ainsi divisé en deux composantes [16]:

$$I_G = I_D + I_d \quad (I.16)$$

Où :

$I_G$  : est le rayonnement solaire global.

$I_D$  : est le rayonnement solaire direct.

$I_d$  : est le rayonnement solaire diffus.

#### I.1.12.1. Rayonnement direct

C'est la part du rayonnement qui traverse l'atmosphère sans rencontrer d'obstacles. La relation suivante donne l'expression du rayonnement solaire direct [20]:

$$I_D = I_0 a \cos \alpha \text{Exp} \left( -\frac{b}{\sin H} \right) \quad (I.17)$$

Tel que :  $a$  et  $b$  sont des coefficients de trouble du ciel dont les valeurs sont données dans le tableau I-1 suivant :

Conditions Coefficients	Conditions normales	Ciel dégagé et très pur	Zone industrielle
a	0.88	0.87	0.91
b	0.26	0.17	0.43

Tableau I-1 : coefficients de trouble du ciel [20]

#### I.1.12.2. Rayonnement diffus

C'est la part du rayonnement solaire qui est réfléchi ou absorbée par les particules de poussière et les molécules de gaz et atteint la surface de la terre dans tous les sens. La relation suivante donne l'expression du rayonnement solaire diffus [20] :

$$I_d = \alpha_0 \frac{1 + \cos \beta}{2} + \rho(I_0 \sin H + \alpha_0) \frac{1 - \cos \beta}{2} \quad (I.18)$$

$$\alpha_0 = I_0 \sin H \left( 0.271 - 0.2939 \text{Exp} \left( -\frac{b}{\sin H} \right) \right) \quad (I.19)$$

Où :

$\rho$  : Est l'albédo du sol, dont les valeurs sont données dans le tableau I-2 suivant :

Nature du sol	Albédo
Neige fraiche	0.50 à 0.70
Sol rocheux	0.15 à 0.25
Sol cultive	0.07 à 0.14
Foret	0.06 à 0.20
Etendue d'eau	0.05
Neige ancienne	0.8 à 0.9

Tableau I-2 : Albédo typique de différents types de surfaces [21,22].

### I.1.13. RAYONNEMENT EN ALGERIE

L'Algérie possédant un gisement solaire important, de part son climat, la puissance solaire maximale en tout point de notre pays est d'environ 1KWh/m<sup>2</sup>. L'énergie journalière maximale moyenne (ciel clair, mois de juillet) dépasse les 6KWh/m<sup>2</sup>[23].

La figure I-8 ci-dessous représente les différentes zones énergétiques de l'Algérie.

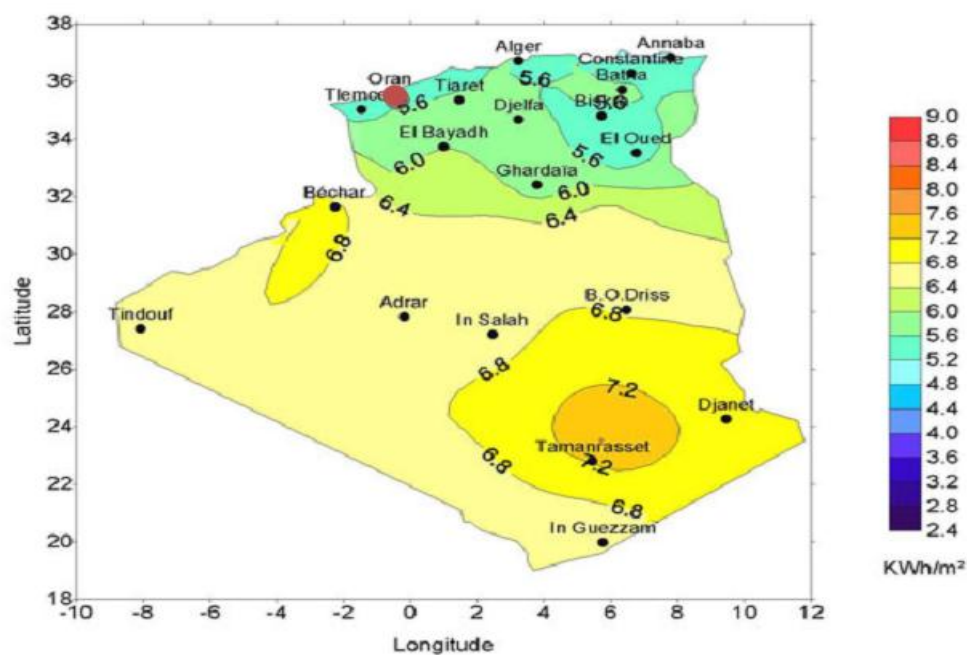


Figure I-8 : Moyenne annuelle de l'énergie reçue en Algérie [24].

## I.2. CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

### I.2.1. L'ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE

L'énergie photovoltaïque (PV) est la transformation directe de rayonnement solaire en électricité. Elle utilise une photopile pour transformer directement l'énergie solaire en électricité. L'effet photovoltaïque a été découvert par E. Becquerel en 1839: il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912, mais il fallut attendre le début des années 50 pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique.

L'utilisation des cellules solaires a débutée dans les années quarante dans le domaine spatiale. Les recherches d'après-guerre ont permis d'améliorer leurs performances et leurs tailles, mais il faudra attendre la crise énergétique des années soixante-dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres [25,26].

### I.2.2. CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

#### I.2.2.1. Description

La cellule photovoltaïque est une mince couche d'un métal semi-conducteur, traitée pour pouvoir convertir la lumière en courant continu. Elle est constituée de l'empilement de deux couches de silicium que l'on a exposées au préalable à des faisceaux d'ions, l'une à des ions de phosphore(-), l'autre à des ions de bore(+). La première couche présente un excédent d'électron et l'autre un déficit, elles sont dites respectivement dopée N et dopée P. Ce procédé est appelé le « dopage » et sert à créer un champ électrique entre les deux zones ou se crée une jonction dite PN, et dirigé de la zone P vers la zone N. La zone N est couverte par une grille métallique qui sert de cathode K tandis qu'une plaque métallique A recouvre l'autre face du cristal et joue le rôle d'anode (figure I-9). Un rayon lumineux qui frappe le dispositif peut pénétrer dans le cristal au travers de la grille et provoquer l'apparition d'une tension entre la cathode et l'anode [27].

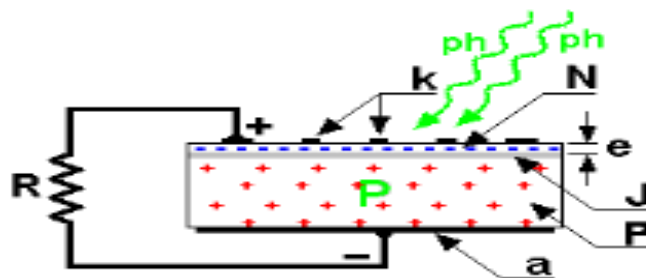




Figure I-9 : Structure d'une cellule solaire

### I.2.2.2. Principe de fonctionnement de la cellule solaire

Le principe d'une cellule photovoltaïque est de transformer des photons absorbés par un semi-conducteur en porteurs de charges électriques (électrons et trous). Cette création de charges va entraîner la création d'une différence de potentiel aux bornes d'électrodes et d'un courant électrique dans un circuit connecté aux électrodes. La figure I-10 présente le principe de fonctionnement d'un générateur photovoltaïque d'électricité.

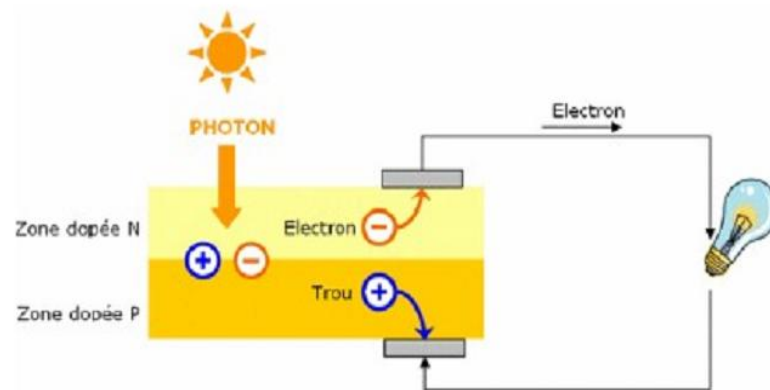


Figure I-10 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque[28].

L'intérêt de l'utilisation des semi-conducteurs pour la réalisation de cellules solaires tient à la possibilité de moduler dans le temps et dans l'espace la concentration interne des porteurs de charges. Cette faculté est-elle même dépendante de la structure électronique fondamentale des semi-conducteurs qui les différencie nettement des métaux et dans une moindre mesure des isolants [28].

L'optimisation de la conversion de l'énergie solaire en électricité requiert au moins que trois phénomènes physiques de base aient lieu quasi-simultanément:

- ✓ L'absorption du maximum possible de photons.
- ✓ La transformation de l'énergie ainsi absorbée en charges électriques libres.
- ✓ La collecte sans perte de ces derniers dans un circuit électrique extérieur.

Une photopile solaire doit donc être constituée:

- ✓ d'un matériau absorbant dans la bande optique du spectre solaire, possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie, transformant l'énergie lumineuse sous forme potentielle et non thermique.
- ✓ d'une structure de collecte de faible résistance électrique.

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique utilisable de type continue.

La cellule solaire n'est sensible que dans un domaine de longueur d'onde particulier et seul un matériau semi-conducteur dispose de la structure de bandes nécessaire à la génération des paires électrons/trous à partir du rayonnement solaire. Dans un semi-conducteur, la structure des bandes de conduction et de valence définissent un gap plus faible que dans le cas des isolants : 0,3eV à 2eV ou 3eV[29]. Si le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de celle de valence le gap est dit direct, les transitions sont donc directes et radiatives.

Dans le cas de silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques et par conséquent non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à l'absorption de photons de grande énergie pour que la transition s'effectue dans le gap indirect. Ainsi, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (figure I-11).

Le silicium est un semi-conducteur ayant une structure de bandes à gap indirect d'une valeur de 1,12 eV à température ambiante, ce qui signifie qu'un photon d'une longueur d'onde inférieure à 1107 nm pourra générer une paire électron-trou. On parle de photogénération. Le silicium possède également un gap direct à 3,4 eV qui donnera lieu à des transitions radiatives pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm. Concrètement, ces deux gaps vont permettre l'absorption des photons incidents (création de paires électrons-trous) par le silicium dont l'efficacité dépendra de la longueur d'onde des photons incidents (figure I-11).

Pour les longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, la majorité des photons incidents est absorbée dans les cents premiers angströms du matériau. Dans ce cas, les transitions sont radiatives car elles impliquent le gap direct. Au-delà de 365 nm, les seules transitions possibles sont celles impliquant le gap indirect, moins probables, ce qui entraîne la diminution du coefficient d'absorption.

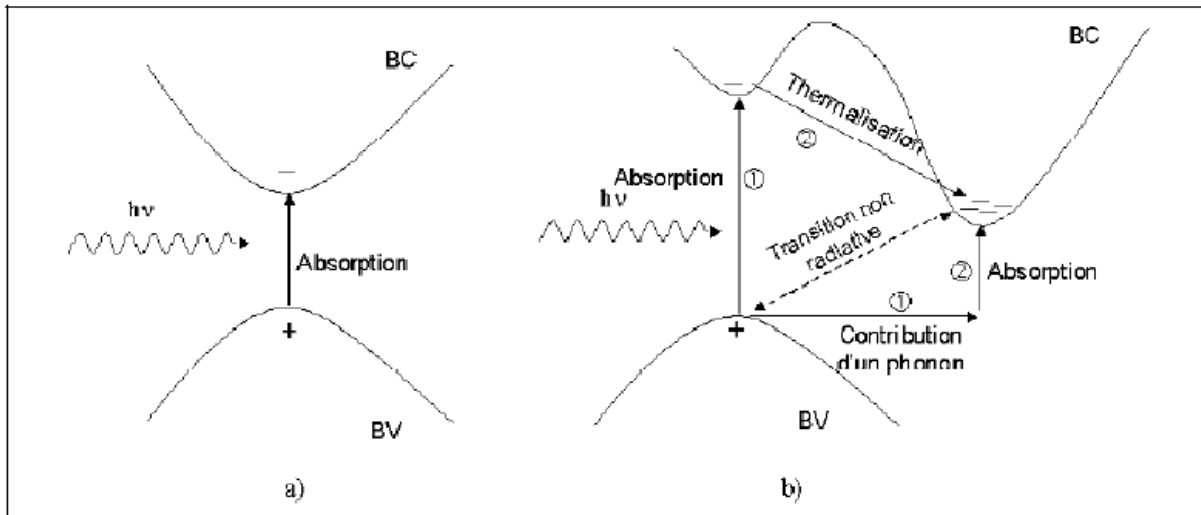
a) **Gap direct**b) **Gap indirect**

Figure I-11 : Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur [29].

Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons (N) et l'autre un déficit en électron (P). Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement et la zone initialement dopée p chargée négativement, il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p. Une jonction dite p-n a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieurs ou égale à la largeur de la bande interdite  $E_g$  (1,12 eV pour le silicium) communique leurs énergies aux atomes où chacun fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir. Ce dernier, engendre ainsi une paire électron/trou [29].

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure I-12).

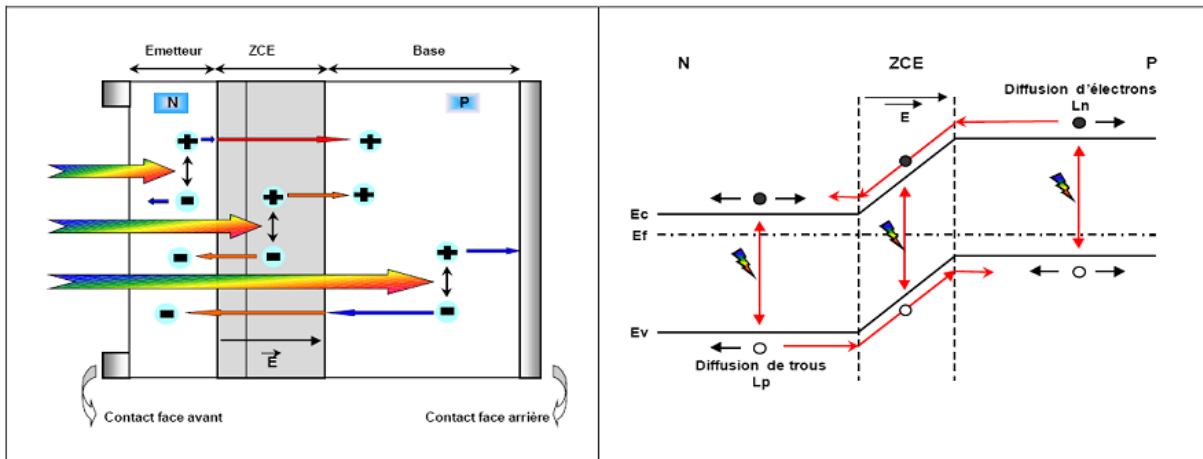


Figure I-12: Structure d'une cellule (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) [29].

### I.2.3. LES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

Une cellule photovoltaïque débite un certain courant, sous une différence de potentiel. Nous allons décrire ici cette relation courant-tension (figure I-13) qui conditionne le fonctionnement électrique de la cellule photovoltaïque [30].

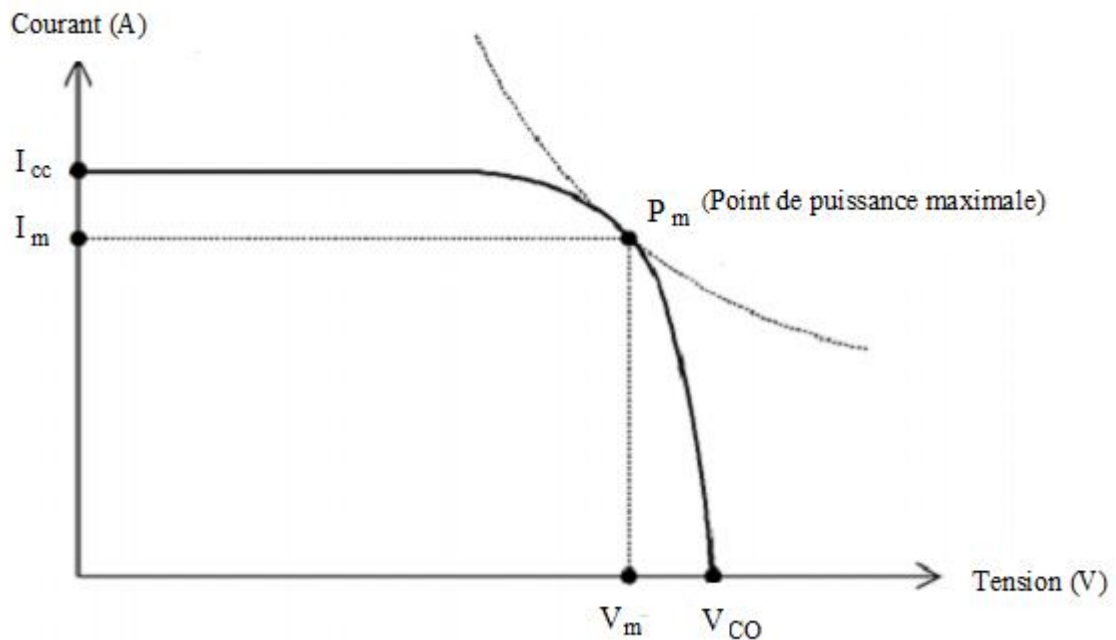


Figure I-13 : Courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque [30].

### I.2.3.1. Tension de circuit ouvert $V_{co}$

Si l'on place une cellule photovoltaïque sous une source lumineuse constante, ne débite aucun courant, elle peut générer à ses bornes une tension maximale, dite tension de circuit ouvert  $V_{co}$  ou tension à vide.

### I.2.3.2. Courant de court-circuit $I_{cc}$

Lorsqu'on place la cellule photovoltaïque en court-circuit, il débite un courant très élevé car la résistance de la charge est trop petite.

### I.2.3.3. Point de puissance maximale $P_m$

L'utilisation optimale d'une cellule photovoltaïque consiste à alimenter une charge sous la tension maximale et à un courant maximal (figure I-13).

$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (I. 20)$$

### I.2.3.4. Puissance-crête

La puissance crête est fonction des conditions normalisées d'ensoleillement STC (1000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C, spectre solaire AM 1,5), on parle alors de watts-crête ( $W_c$ ) ou de puissance crête [30].

### I.2.3.5. Facteur de forme ff

Il détermine la qualité électrique de la cellule [31].

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (I. 21)$$

### I.2.3.6. Rendement

Le rendement d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre la puissance électrique générée et la puissance lumineuse reçue par la cellule photovoltaïque [30]:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P_m}{E \cdot S} \quad (I. 22) \\ &= \frac{W}{W/m^2 \cdot m^2} \end{aligned}$$

Où S est la surface de la cellule photovoltaïque.

On peut calculer ce rendement pour différents éclairagements, mais le plus souvent, c'est dans les conditions STC qu'il est donné. On le calcule donc avec la puissance crête :

$$\eta = \frac{P_c}{1000 \cdot S} \quad (I. 23)$$

### I.2.4. MODELE MATHEMATIQUE

La caractéristique du panneau solaire est semblable à celle d'une diode, une cellule solaire est une jonction PN, elle est modélisée par des diodes en parallèle avec une source de courant.

#### I.2.4.1. Schéma équivalent idéal de la cellule photovoltaïque

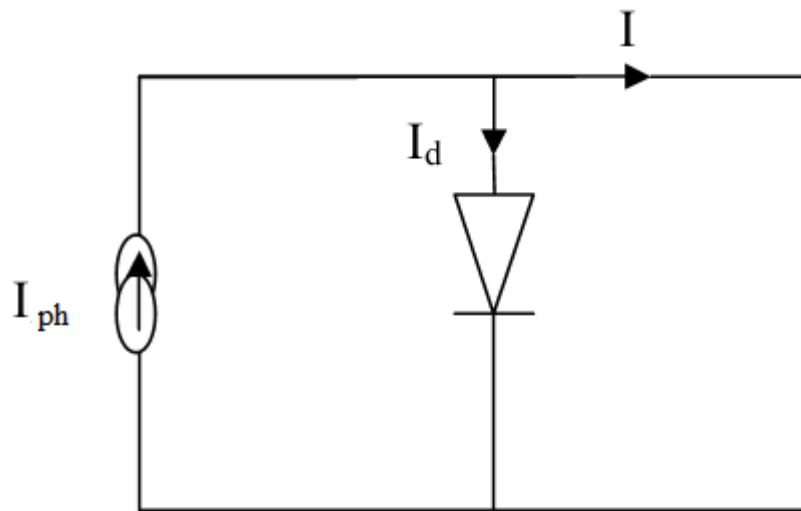


Figure I-14 : Schéma équivalent idéal de la cellule PV [32].

Le courant à la borne de la cellule est :

$$I = I_{ph} - I_d \quad (I.24)$$

Avec :

$I_{ph}$  : Courant photo-généré

$I_d$  : Courant traversant la diode.

$I$  : Courant de sortie.

$$I_d = I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \right) \quad (I.25)$$

Avec :

$q$  : Charge de l'électron ( $1.9 \times 10^{-19} \text{C}$ ).

$k$  : La constante de Boltzmann.

$I_s$  : Courant de saturation.

$V$  : Tension à la borne de la diode.

$T$  : Température absolue (en kelvin).

La figure I-15 ci dessous représente les différents courants  $I$ ,  $I_d$  et  $I_{ph}$ .

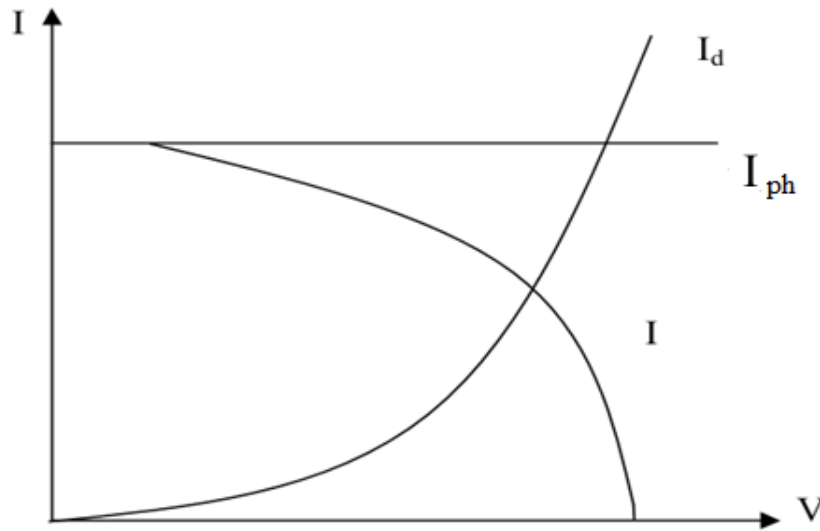


Figure I-15 : La caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire [32].

#### I.2.4.2. Schéma équivalent réel de la cellule photovoltaïque

La technologie des systèmes photovoltaïques a connu un développement rapide et a joué un rôle très important dans le domaine de l'électronique de puissance proposant, ainsi des alimentations électriques sans pollution. Les générateurs photovoltaïques sont constitués de plusieurs modules configurés suivant le besoin [32]. Le schéma équivalent réel d'un module est donné par la figure I-16.

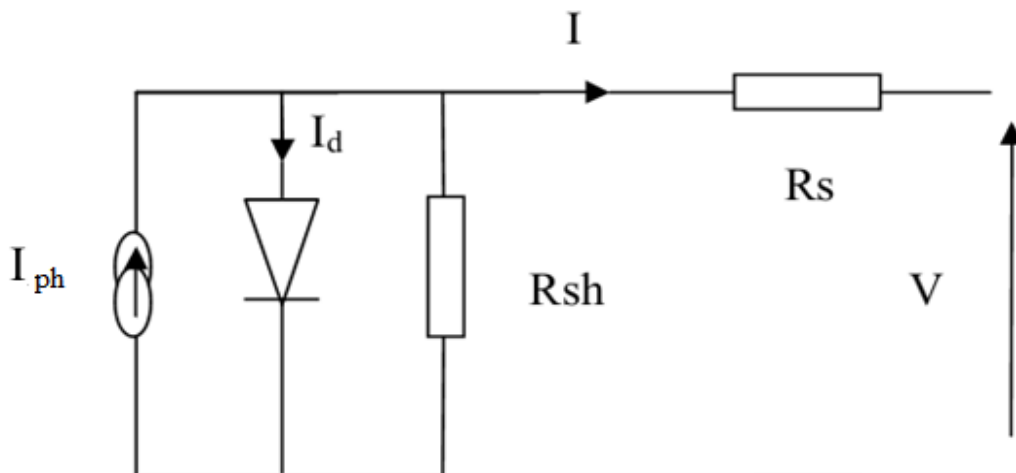


Figure I-16 : Schéma équivalent réel électrique de la cellule PV réelle [32].

$$I = I_{ph} - I_s \left( \exp q \left( \frac{V + R_s \cdot I}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{V + R_s \cdot I}{R_{sh}} \quad (I.26)$$

Avec :

$I$  : Courant de sortie (A).

$I_{ph}$  : Courant photo-générée (A).

$I_s$  : Courant de saturation (A).

$k$  : Constante de Boltzmann.

$T$  : Température absolue (en kelvin).

$V$  : La tension aux bornes de la cellule (V).

$n$  : Facteur de qualité de la cellule ( $1 < n \leq 2$ ).

$R_s$  : Résistance série ( $\Omega$ ).

$R_{sh}$  : Résistance shunt ( $\Omega$ ).

## I.2.5. ARCHITECTURE CLASSIQUE D'UN GENERATEUR PHOTOVOLTAÏQUE

Dans des conditions d'ensoleillement standard ( $1000\text{W/m}^2$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; AM1.5), la puissance crête délivrée par une cellule silicium de  $150\text{cm}^2$  est d'environ  $2.3\text{ W}_c$  sous une tension de  $0.5\text{V}$ . Une cellule photovoltaïque élémentaire constitue donc un générateur électrique de faible puissance insuffisante en tant que telle pour la plupart des applications domestiques ou industrielles. Les générateurs photovoltaïques sont connectés en série et/ou en parallèle, d'un grand nombre de cellules élémentaires [9].

### I.2.5.1. Regroupement des cellules en séries

Une association de  $n_s$  cellules en série permet d'augmenter la tension du générateur photovoltaïque (GPV). La caractéristique résultant du groupement série est obtenue par addition des tensions élémentaires de chaque cellule, Figure I-17. L'équation (I.27) résume les caractéristiques électriques d'une association série de  $n_s$  cellules [33].

$$V_{co_{n_s}} = n_s \cdot V_{co} \text{ avec : } I_{cc_{n_s}} = I_{cc} \quad (I.27)$$

Ce système d'association est généralement le plus communément utilisé pour les modules photovoltaïques du commerce. Les panneaux commerciaux constitués de cellules de première génération sont habituellement réalisés en associant 36 cellules en série ( $V_{co_{n_s}} = 0.6\text{V} \cdot 36 = 21.6\text{V}$ ) afin d'obtenir une tension optimale du panneau  $V_{opt}$  proche de celle d'une tension de batterie de  $12\text{V}$ .



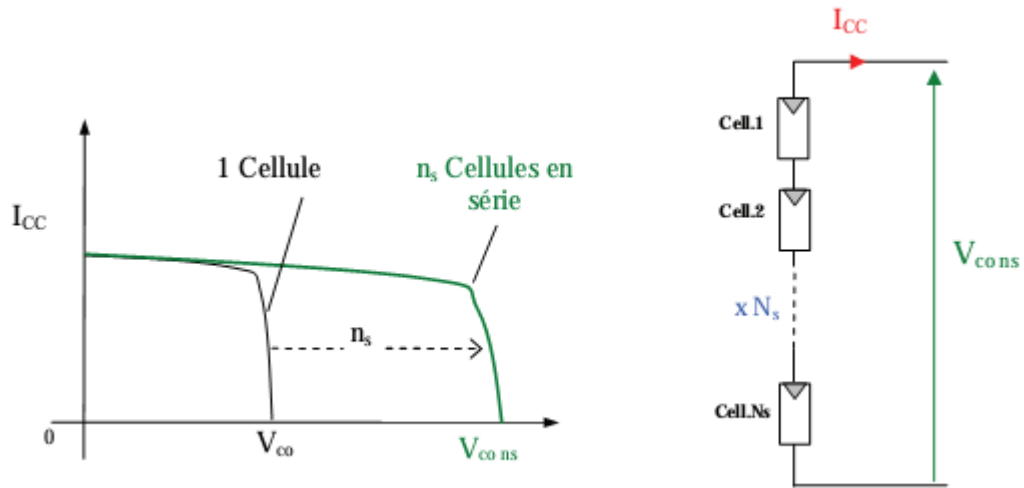


Figure I-17 : Caractéristiques résultantes d'un groupement de  $n_s$  cellules en série[33].

**I.2.5.2. Regroupement des cellules en parallèles**

Une association parallèle de  $n_p$  cellules est possible et permet d'accroître le courant de sortie du générateur. Dans un groupement de cellules identiques connectées en parallèle, les cellules sont soumises à la même tension et la caractéristique résultant du groupement est obtenue par addition des courants, Figure I-18. L'équation (I.28) résume à son tour les caractéristiques électriques d'une association parallèle de  $n_p$  cellules[33].

$$I_{cc_{np}} = n_p \cdot I_{cc} \text{ avec } V_{co_{np}} = V_{co} \tag{I.28}$$

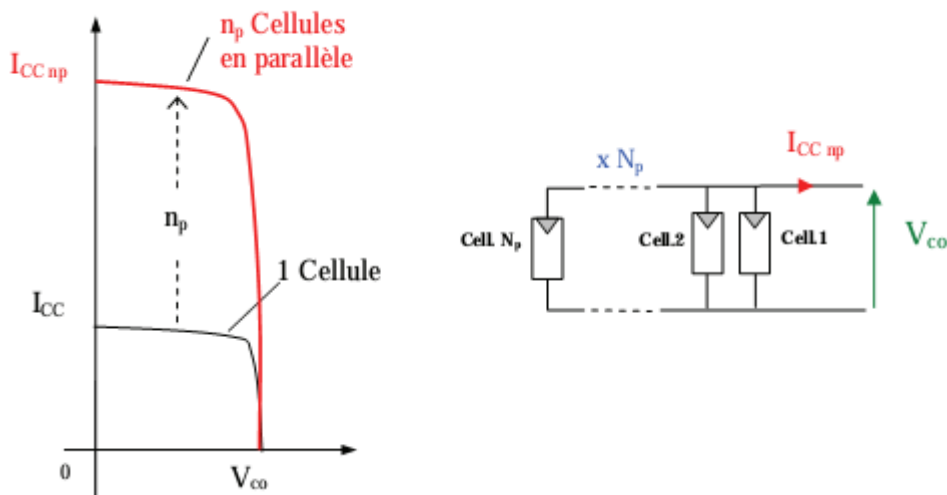


Figure I-18 : Caractéristiques résultant d'un groupement de  $n_p$  cellules en parallèle [33].

### I.2.5.3. Regroupement des cellules mixtes

Selon l'association en série et/ou parallèle de ces cellules, les valeurs du courant de court-circuit total  $I_{cc}^t$  et de la tension à vide totale  $V_{co}^t$  sont données par les relations [34]:

$$I_{cc}^t = n_p \cdot I_{cc} \quad (I.29)$$

$$V_{co}^t = n_s \cdot V_{co} \quad (I.30)$$

Avec :

$n_p$  : Nombre des cellules en parallèle,

$n_s$  : Nombre des cellules en série.

La figure I-19 montre la caractéristique résultante obtenue en associant, en série  $n_s$  et en parallèle  $n_p$ , cellules identiques.

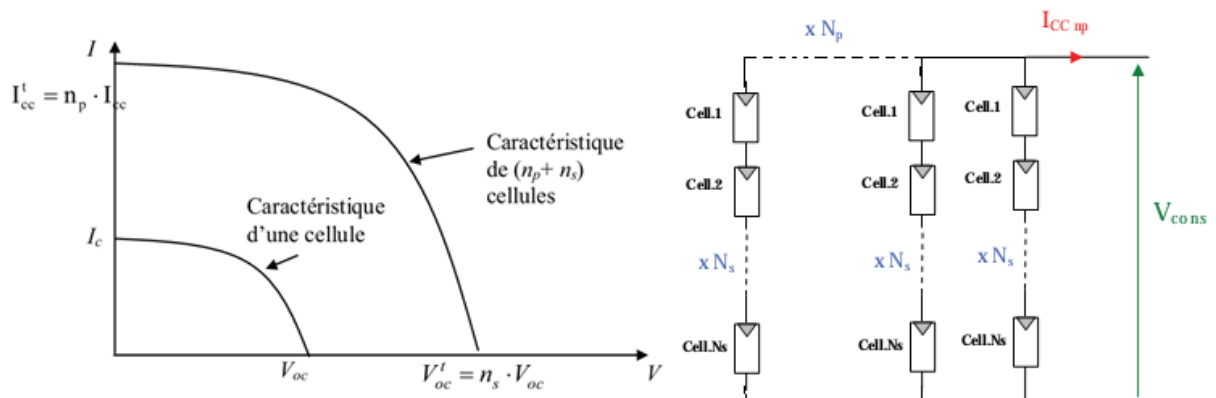


Figure I-19 : Caractéristique résultante d'un groupement hybride de  $(n_p + n_s)$  cellules identiques[34].

## I.2.6. LES DIFFERENTES FILIERES PHOTOVOLTAÏQUES

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et de développement. Parmi les technologies de cellules photovoltaïques existantes, deux grandes filières sont à distinguer en fonction du procédé de fabrication utilisé :

### I.2.6.1. Cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium et plus rarement d'autres semi-conducteurs.

### I.2.6.1.1. Filière silicium

Le silicium est l'élément le plus abondant sur terre après l'oxygène, il apparaît sous forme de dioxyde ( $\text{SiO}_2$ ), appelé plus communément silice. Le silicium est extrait à l'échelle industrielle par un mécanisme d'oxydoréduction, de la silice à faible teneur en oxyde de fer est mise en contact de composés carbonés, le tout étant porté à très haute température ( $3000^\circ\text{C}$ ) dans des fours électriques à arc. On obtient du silicium de qualité métallurgique, pur à 98%, qui devient de qualité dite « électronique » après des opérations supplémentaires de purification[35].

Le silicium occupe une place prédominante au sein de l'industrie photovoltaïque grâce à ces nombreux avantages : disponibilité, qualités photovoltaïques assurant au final un bon rendement de conversion, non toxique. Enfin, il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type P) ou le Phosphore (induisant un dopage de type N).

De point de vue photovoltaïque, le seul inconvénient du silicium réside dans sa structure électronique qui présente un gap indirect, gap à  $1,12\text{eV}$  ne correspondant donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire, par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semi-conducteur à gap direct.

Le silicium se présente sous différentes formes (figure I-20) dont les plus répandues sont le silicium poly-cristallin, le silicium monocristallin et le silicium amorphe.

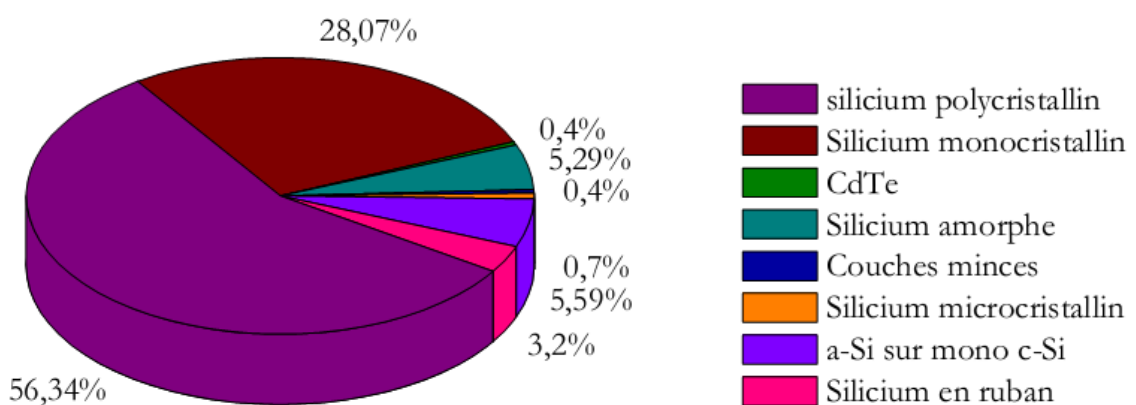


Figure I-20 : répartition des différents types de Si sur le marché photovoltaïque [36]

### a.Silicium monocristallin

La technologie monocristalline, plus chère, utilise des barres pures de silicium également employées dans la fabrication des puces électroniques. Le silicium monocristallin est une matière première de très grande pureté. Il est généralement obtenu par tirage selon le procédé de « CZOCHRALSKI » (figure I-21) ou par fusion de zone. Une plaquette de silicium monocristallin est composée d'un seul grain. On obtient des lingots cylindriques monocristallins par tirage en creuset[31].

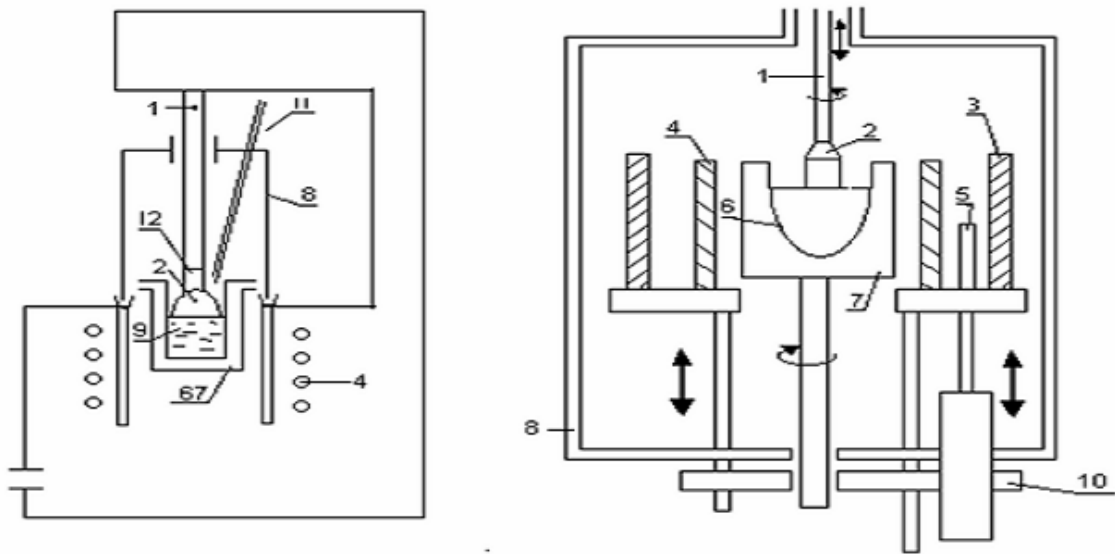


Figure I-21 : La méthode d'Czochralski[31].

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| 1 : tige d'extraction        | 7 : creuset en graphite                       |
| 2 : mono cristal de silicium | 8 : paroi de la machine                       |
| 3 : écran thermique          | 9 : silicium + impuretés de dopage            |
| 4 : résistances chauffantes  | 10 : mécanisme de maintien                    |
| 5 : thermocouples            | 11 : tube d'introduction des produits dopants |
| 6 : creuset en quartz        | 12 : germe de silicium                        |

Le silicium poly-cristallin cassé en morceau et, comme le creuset, est décapé, lavé, séché pour enlever toutes traces d'oxydation superficielle. On met les morceaux de silicium dans le creuset, on ferme la machine. Le four est porté jusqu'à 1500°C. Le creuset tourne en sens inverse de la tige pour une meilleure homogénéisation de la température. Le silicium fond. On introduit les produits dopants. On descend régulièrement la température jusqu'à obtenir un

début de cristallisation à la surface du bain. On fixe un germe de silicium monocristallin à l'extrémité de la tige qui va permettre de tirer un lingot mono cristallin.

### **b.Silicium poly-cristallin**

Il est composé de petits grains de silicium cristallin. Les cellules à base de silicium poly-cristallin sont moins efficaces que les cellules à base de silicium monocristallin. Les joints de grains dans le silicium poly-cristallin gênent le déplacement des électrons et réduisent le rendement de puissance de la cellule. L'efficacité de conversion PV pour une cellule à base de silicium poly-cristallin modèle commercial s'étend entre 10 et 14% [37].

### **c. Silicium amorphe**

Une autre forme de silicium est également utilisée pour la fabrication de cellules photovoltaïque, c'est le silicium amorphe qui a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin. Une fine couche de 0,3 mm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible. Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane  $\text{SiH}_4$ . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée où l'on fait le vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau (il limite le nombre de défauts en saturant les liaisons pendantes de silicium présentes à cause de la structure désordonnée). L'adjonction des dopants est réalisée par ajout de gaz  $\text{PH}_3$  ou  $\text{B}_2\text{H}_6$  au silane. Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a faibles rendements: 5 à 6 % et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures) [38]. Cependant, le principal problème des cellules en silicium amorphe est leur dégradation au cours du temps, dégradation consécutive à la libération de l'hydrogène.

Aujourd'hui les cellules solaires en silicium amorphe sont principalement employées pour des biens de consommation (montres, calculatrices...) mais peu utilisées dans le cadre des installations solaires (seulement 4% du marché photovoltaïque).

#### **I.2.6.1.2. Autres semi-conducteurs**

D'autres matériaux sont également utilisés : le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) et de gallium (CIGS). Ces technologies basées sur des films minces sont encore très coûteuses mais elles laissent espérer des rendements et une durée de vie au moins équivalents au silicium.

### **a.CdTe**

Les cellules au CdTe sont à base de tellure de cadmium, matériau intéressant du fait de sa largeur de bande interdite de 1.45 eV et d'une forte absorption, ce qui permet d'atteindre un rendement élevé (16%) [39]. Pour constituer une cellule CdTe, on pose une couche de conducteur transparent sur un substrat de verre, puis on dépose une couche de CdS (sulfure de cadmium) de type n, puis une couche de CdTe dopé p. Cependant, son inconvénient est la présence du cadmium(métal lourd) posait un problème environnemental en fin de vie des modules.

### **b.CIS**

Les cellules au CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) sont à base de cuivre, d'indium et de sélénium. Comme le CdTe, on utilise ce matériau sur un substrat de CdS de type n. Au-dessus de la couche mince polycristalline dopée p, on dépose une couche de ZnO assez mince pour laisser passer la lumière. La largeur de la bande interdite est un peu faible (1eV) mais le coefficient d'absorption est très élevé, ce qui permet d'atteindre des rendements élevés. Le CIS est actuellement le matériau le plus prometteur, mais ces cellules ont un inconvénient similaire aux cellules CdTe. Elles utilisent le cadmium dans le substrat, cependant on peut espérer lui trouver un substitut. Sa contribution au marché photovoltaïque est encore faible, puisque inférieure à 1%.

### **c.CIGS**

Les cellules au CIGS sont constituées des mêmes matériaux que celles au CIS avec comme particularité l'alliage de l'indium au gallium. La substitution du Ga à l'In et du S au Se permet d'augmenter la largeur de la bande interdite donc d'obtenir de meilleurs rendement que le CIS (18,8%) [40].

## **I.2.6.2. Les cellules photovoltaïques organiques**

L'application particulière des semi-conducteurs organiques commence à attirer l'attention en 1986, le but est de développer une nouvelle génération de cellules beaucoup plus légères et performantes en utilisant des polymères et des matériaux organiques. Le principe est de remplacer les composés minéraux constituant la cellule photovoltaïque par des polymères ou des molécules organiques[41].

L'objectif est aujourd'hui d'accroître les rendements en améliorant l'efficacité de l'absorption de la lumière et en jouant sur l'architecture des cellules. Les cellules organiques du futur seront transparentes, flexibles et particulièrement minces.

L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être déposées en grande surface, à grande vitesse, par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples. Enfin, grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes.

Elles possèdent des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

En effet la recherche et développement des cellules solaires à base des matériaux organiques ou de polymères est motivée par les avantages que présentent ces matériaux :

- ✓ faible coût,
- ✓ matière première illimitée,
- ✓ facilité de mise en œuvre,
- ✓ technologies basse température,
- ✓ grandes surfaces,
- ✓ dispositifs souples...

### **I.2.7. AVANTAGES DE L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE :**

L'énergie photovoltaïque offre de plusieurs avantages[42]:

- La production de cette électricité renouvelable est propre, n'est pas toxique.
- Les systèmes photovoltaïques sont extrêmement fiables.
- L'énergie photovoltaïque, particulièrement attractive pour les sites urbains, dus à leur petite relative taille, et leur opération silencieuse.
- Le rayonnement solaire étant disponible partout, l'énergie photovoltaïque est exploitable aussi bien en montagne dans un village isolé que dans le centre d'une grande Ville.
- L'électricité photovoltaïque est produite au plus près de son lieu de consommation, de manière décentralisée, directement chez l'utilisateur.
- Les matériaux employés (verre, aluminium) résistent aux pires conditions climatiques (notamment à la grêle).
- La durée de vie des panneaux photovoltaïques est très longue. Certains producteurs garantissent les panneaux solaires pour une durée de 25 ans.

**I.2.8. INCONVENIENTS DE L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE :**

- Production d'énergie qui dépend de l'ensoleillement, toujours variable.
- Le coût très élevé.
- Faible rendement de conversion.
- S'il faut stocker l'énergie avec des batteries, le coût de l'installation augmente.
- Pollution à la fabrication.

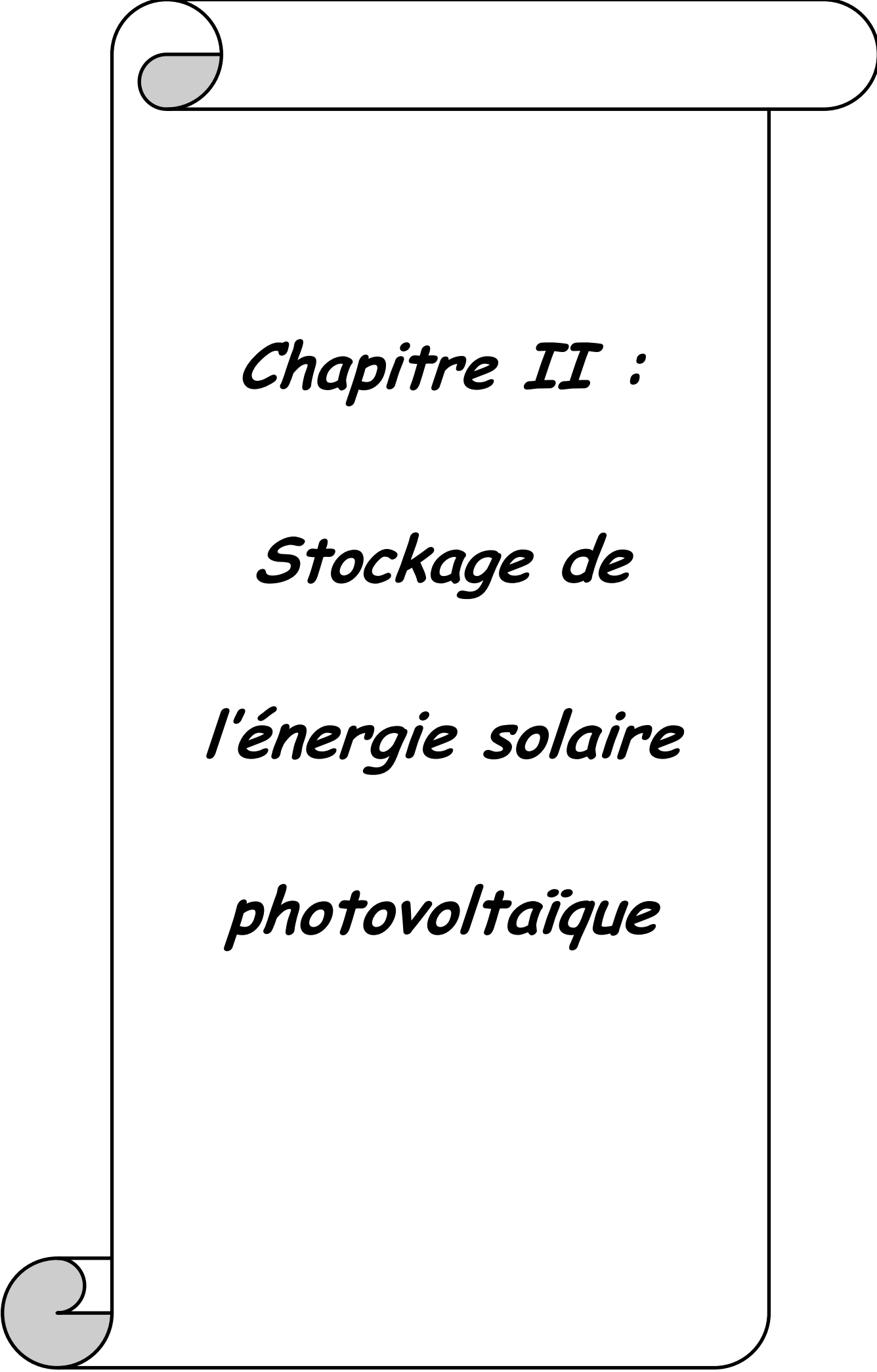
Malgré ces inconvénients[42], le marché photovoltaïque ne cesse pas de trouver des applications et de s'agrandir. En plus, la technologie photovoltaïque est dans un procès de maturation dans laquelle les inconvénients pourraient s'attendrir, surtout à ce qui concerne les coûts de fabrication.



## CONCLUSION

- ✓ Le rayonnement solaire étant disponible partout et le gisement solaire mondial potentiellement important.
- ✓ L'Algérie dispose d'un potentiel solaire non négligeable.
- ✓ L'énergie solaire photovoltaïque est renouvelable, propre et n'est pas toxique.
- ✓ Le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation au milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- ✓ la filière silicium est largement utilisée pour la conversion photovoltaïque.

L'intermittence et le caractère aléatoire de l'énergie solaire nécessite de trouver des moyens de stockage efficaces et respectant l'environnement.



*Chapitre II :*

*Stockage de*

*l'énergie solaire*

*photovoltaïque*

## INTRODUCTION

L'installation de dispositifs de conversion photovoltaïque est en pleine progression. Ces dispositifs trouvent des applications très diverses. Dans le cas d'absence ou diminution de production de l'électricité, il y a nécessité de stockage électrique.

Le stockage de l'énergie photovoltaïque est principalement assuré par les accumulateurs électrochimiques, même si d'autres moyens sont envisageables. Les accumulateurs électrochimiques ont une énergie massique élevée. Mais elles nécessitent un entretien assez contraignant avec une durée de vie relativement faible (compter 5 à 10 ans) et surtout ne sont pas toujours adaptées à l'usage effectué[19].

La pile à combustible (PAC) constitue un maillon essentiel de l'économie basée sur l'hydrogène. Mais, en dépit des progrès réalisés depuis 10 ans, ce maillon est encore loin d'être stabilisé sur le plan technologique et souffre encore d'un coût de production trop élevé. Le bilan environnemental est particulièrement favorable à l'émergence des piles à combustible, tant en terme d'émission de bruit que d'émission de polluants et de CO<sub>2</sub>.

En matière d'énergie l'utilisation des piles à combustible est une solution attrayante. Cette technologie permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est présentée comme étant un moyen écologique de production d'énergie puisque le seul déchet que la pile produit est l'eau[43].

## II.1. LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES

### II.1.1. DEFINITION

Les accumulateurs électriques sont des générateurs “réversibles“, pouvant stocker l'énergie électrique sous forme chimique, puis la restituer à tout moment sur demande grâce à la réversibilité de la transformation[44].

### II.1.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Les accumulateurs électrochimiques sont composés de deux électrodes l'un positif l'autre négatif séparées par un électrolyte. Aux interfaces d'électrodes interviennent des réactions d'oxydation et de réduction qui cèdent ou absorbent des électrons. Les ions ainsi générés circulent dans l'électrolyte, la figure II-1 présente le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique en décharge [45].

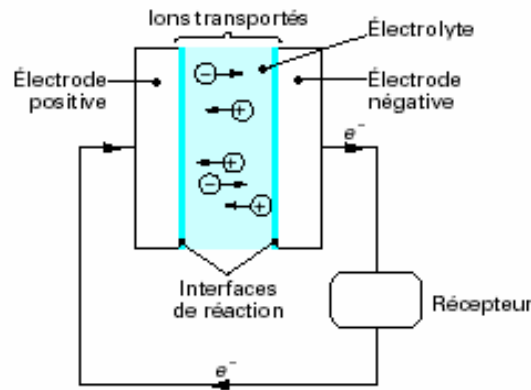


Figure II-1 : Principe de fonctionnement d'un convertisseur électrochimique[45].

À l'électrode négative en décharge (anode), s'opère une réaction d'oxydation suivante :



Les électrons libérés migrent dans le circuit extérieur pour atteindre finalement la cathode (électrode positive en décharge) où s'opère une réaction de réduction suivante :



L'électrolyte assure le transport des espèces ioniques mises en jeu dans la réaction globale d'oxydoréduction, qui s'écrit :



### II.1.3. CARACTERISTIQUES PRINCIPALES D'UN ACCUMULATEUR

#### II.1.3.1. Rendement faradique

Le rendement en ampère-heure (ou faradique) est le rapport entre la quantité d'électricité débitée à la décharge  $Q_d$  et la quantité d'électricité fournie lors de la charge  $Q_c$  (Ah récupérés lors de la décharge/ Ah fournis pendant la charge)[46].

$$\eta_q = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (II.4)$$

Pb: > 90 %, Ni-Cd: < 80%

#### II.1.3.2. Rendement énergétique

Sachant que la tension de charge est en général supérieure de 15 % (Pb) à 30 % (Ni-Cd) à la tension de décharge, le rendement énergétique utile est le produit du rendement faradique par le rendement de tension. Typiquement il vaut 56 % pour le Ni-Cd et 77 % pour le Pb.

#### II.1.3.3. Capacité

On appelle capacité la quantité d'électricité, évaluée habituellement en ampères-heures (Ah), qu'un accumulateur pleinement chargé peut faire circuler pendant une période de décharge donnée jusqu'à une tension d'arrêt et une température définies.

#### II.1.3.4. Autodécharge

Le taux d'autodécharge d'un accumulateur représente la perte moyenne relative de capacité par mois et pour une température donnée en cas de repos d'accumulateur.

$$\tau(\%) = \frac{Q_{As} - Q_{Ps}}{n \cdot Q_{As}} \quad (II.5)$$

$Q_{As}$  = capacité avant stockage.

$Q_{Ps}$  = capacité après stockage.

$n$  = durée de stockage en mois.

L'autodécharge est une caractéristique interne découlant de la technologie utilisée et est généralement donnée pour une température de 20°C.

### II.1.3.5. Profondeur de décharge

Sans importance pour le Ni-Cd qui peut se décharger complètement, ce paramètre en revêt une considérable pour les batteries au Pb puisqu'elles survivent rarement à une décharge totale. On limite en général la décharge à 80% de la capacité nominale. Pour les applications solaires, la profondeur de décharge ne dépasse guère 40 %, les accumulateurs étant souvent surdimensionnés afin d'augmenter leur durée de vie[46].

### II.1.3.6. La durée de vie

Une batterie peut être chargée puis déchargé partiellement ou complètement selon le type de la batterie un certain nombre de fois, avant que ces caractéristiques ne se détériorent .Il existe une durée de vie totale exprimée en année ou en nombre de cycles [47].

## II.1.4. TYPES D'ACCUMULATEUR ELECTROCHIMIQUES

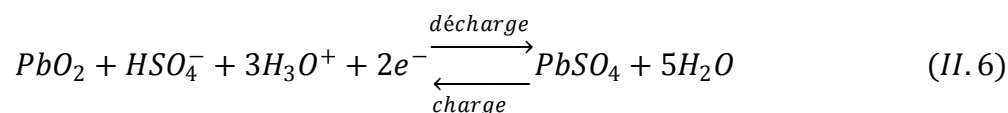
### II.1.4.1. Accumulateur au plomb

Un accumulateur est un système électrochimique capable de restituer sous forme électrique l'énergie chimique stockée. En plus, les réactions internes sont réversibles. Ce système se compose de deux électrodes (positive et négative) et d'un électrolyte. L'électrode positive est en dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) et la négative en plomb. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) qui permet le flux d'ions entre les deux électrodes et crée un courant [48]. La différence de potentiel entre les deux électrodes est de 2V.

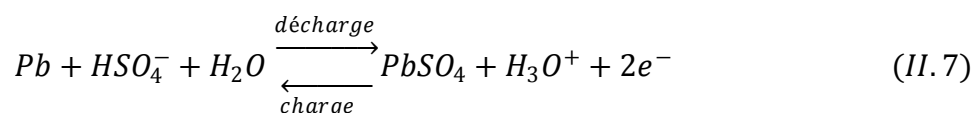
La paroi plane séparant les deux électrodes est fait d'un matériau poreux qui, tout en permettant le passage d'ions, empêche les deux électrodes de se toucher.

L'ensemble électrodes-électrolyte est le lieu d'une réaction d'oxydoréduction dont voici les équations :

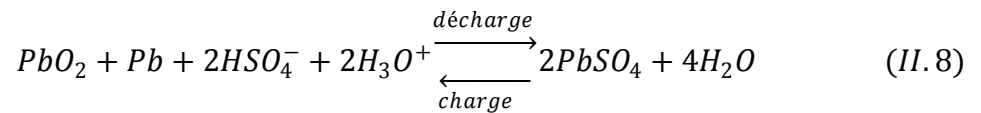
Electrode positive (cathode) :



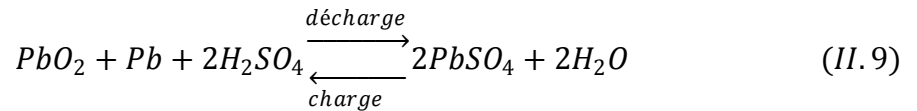
Electrode négative (anode) :



Ce qui nous donne globalement :



Que l'on peut condenser en :



Les décharges trop profondes peuvent conduire à une perte irréversible de capacité. Trois causes possibles sont à l'origine de ce phénomène :

- ✓ transformation irréversible d'une partie de la matière active de l'électrode positive (PbO<sub>2</sub>) en cristaux de sulfate de plomb.
- ✓ gonflement progressif et perte de cohésion de la matière active de l'électrode positive.
- ✓ passivation électronique du collecteur de courant de l'électrode positive.

L'accumulateur au plomb présente des avantages :

- il fait appel à des matériaux très répandus.
- son coût est raisonnable.

L'accumulateur au plomb a également quelques inconvénients :

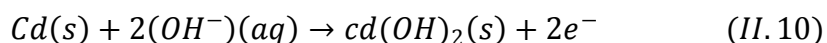
- le plomb est lourd et toxique.
- l'acide sulfurique est corrosif.
- une charge excessive entraîne la formation de dihydrogène et de dioxygène avec un risque d'explosion.
- la durée de recharge est un frein important dans des applications telles que les véhicules électriques[47].

#### II.1.4.2. Les Accumulateurs au Nickel cadmium

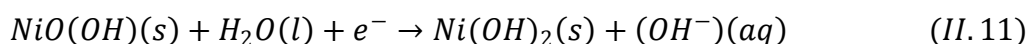
Les batteries de Nickel-Cadmium ont une structure physique semblable à celles du plomb-acide, au lieu du Plomb, elles utilisent de l'hydroxyde de Nickel pour les plaques positives et de l'oxyde de Cadmium pour les plaques négatives. L'électrolyte est l'hydroxyde de Potassium, La

tension de ce type d'accumulateur varie entre 1,15 et 1,17 Volt par élément suivant l'état de charge. Le rendement énergétique est de l'ordre de 70%.

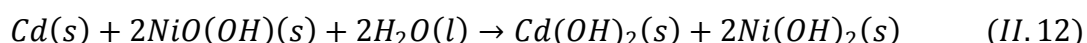
Lors de la charge, à l'électrode négative, le cadmium Cd est oxydé en hydroxyde de cadmium selon la réaction suivante [47]:



À l'électrode positive, l'oxo hydroxyde de nickel est réduit selon la réaction suivante :



La réaction globale est :



Les ions d'hydroxydes n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction globale et la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium reste donc constante quel que soit l'état de la charge de l'accumulateur. Lors de la charge il se produit le processus inverse.

### II.1.4.3. Les accumulateurs Nickel Métal Hydrures (NiMH)

Dérivés des Ni-Cd, ces accumulateurs ont été développés avec 3 objectifs : augmenter la capacité par unité de volume, favoriser les charges rapides (pour le marché du téléphone portable notamment) et éliminer le cadmium, toxique pour l'environnement et déjà interdit dans certains pays. L'électrode de cadmium est remplacée par un alliage apte à stocker l'hydrogène d'où son nom Ni-MH. À part la première caractéristique (ils sont plus compacts), ces accumulateurs ne sont pas meilleurs que les Ni-Cd pour le solaire. Ils sont même moins bons en ce qui concerne la tenue au froid. Mais ils les ont déjà pratiquement remplacés chez tous les fabricants[30].

Les avantages des Ni-Cd et Ni-MH pour le solaire sont les suivants :

- petites capacités disponibles sous de multiples formes (boutons, bâtons, prismes...) de 30 à 2 000 mAh.
- plus compacts que les batteries plomb (30 % de capacité en plus).
- plus de tensions disponibles, du fait de la valeur 1,2 V par élément : 2,4 V, 3,6 V, 4,8V, 12 V...
- excellente tenue à la chaleur.



Les inconvénients des Ni-Cd et Ni-MH pour le solaire sont lessuivants :

- autodécharge.
- charge difficile à moins de 0 °C.
- effet mémoire ou cristallisation quand les accumulateurs sont peu sollicités.

Le tableau II-1 suivant présente les caractéristiques des accumulateurs électrochimiques :

Système	Energie spécifique (Wh/kg)	Puissance maximale	Rendement énergétique (%)	Cycle de vie	Auto-décharge (%) par 48 h
Plomb-Acide	35 ~ 50	150 ~ 400	> 80	500 ~ 1000	0.6
Nickel-Cadmium	50 ~ 60	80 ~ 150	75	800	1
Nickel-Métallique	70 ~ 95	200 ~ 300	70	750 ~ 1200 +	6

Tableau II-1 : Caractéristiques des accumulateurs électrochimiques.

## II.2. PILES A COMBUSTIBLE

### II.2.1. GENERALITES

En 1802, Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse de l'eau et il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. En 1839, la première pile à combustible (PAC) a été inventée par Sir William Robert Grove, un avocat et professeur de droit à l'Institut Royal de Londres. Depuis, il est connu comme "le Père de la pile à combustible". Ses expériences sur l'électrolyse, l'utilisation de l'électricité pour séparer l'eau en hydrogène et oxygène, ont mené à la première mention d'un dispositif qui plus tard se nommera pile à combustible. Il a pensé qu'il était possible de renverser le procédé d'électrolyse et de produire de l'électricité en faisant réagir de l'oxygène avec de l'hydrogène. Pour vérifier cette théorie il a enfermé deux bandes de platines dans des bouteilles séparées, l'une contenant de l'hydrogène l'autre de l'oxygène. Quand ces récipients ont été immergés dans de l'acide sulfurique dilué un courant a commencé à s'établir entre les deux électrodes et de l'eau s'est formée dans les bouteilles de gaz.

Pour augmenter la tension produite, il a placé plusieurs de ces dispositifs en série et a produit ce qu'il a appelé une "batterie à gaz", ce qui fait de lui le précurseur de la pile à combustible moderne (figure II-2).

La PAC a connu une renaissance au début des années 60 lorsqu'un nouvel organisme gouvernemental des USA, la "National Aeronautics and Space Administration" (NASA), cherchait comment produire de l'énergie pour les vols spatiaux. La NASA avait déjà éliminé les batteries car elles étaient trop lourdes, l'énergie solaire car elle était trop chère et l'énergie nucléaire car trop risquée, et cherchait une source alternative. La PAC est apparue comme une solution possible. La NASA a alors attribué un certain nombre de contrats de recherche pour développer cette solution. Cette recherche a mené au développement de la première membrane échangeuse de protons ou "membrane d'électrolyte polymère" [49].

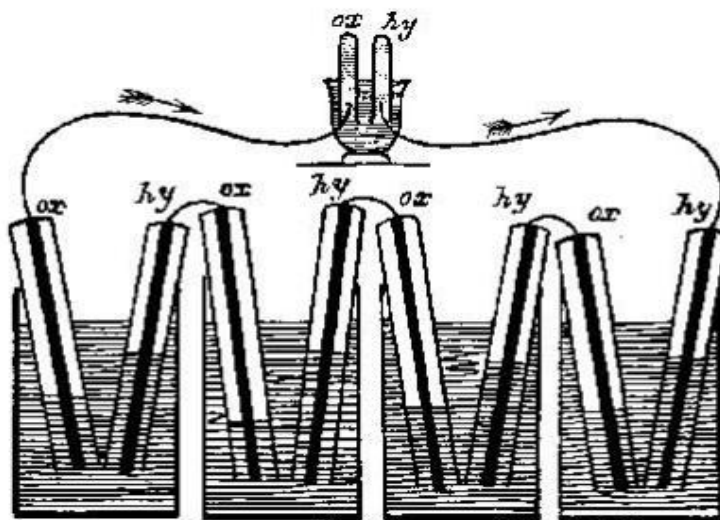


Figure II-2 : batterie à gaz

L'intérêt de la NASA pour les piles à combustible et la crise l'énergie de 1973 ont relancé le développement de ce dispositif. Depuis, la recherche sur les piles à combustible a continué et des piles à combustible ont été utilisées avec succès dans une grande variété d'applications [50].

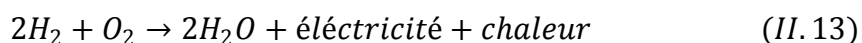
### II.2.2. DEFINITION

La pile à combustible (PAC) est un système de production permettant de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Aucune masse tournante n'est présente dans ce système. En effet, l'énergie est produite grâce à une réaction électrochimique comme dans le cas d'une pile classique. Cependant une (PAC), comme son nom l'indique, nécessite l'apport d'un combustible pour fonctionner, l'hydrogène. Elle réalise donc une oxydation entre son carburant l'hydrogène et, son comburant l'oxygène. Ce système n'émet aucun gaz à effet de serre et produit de l'eau ainsi que de l'électricité.

Grâce à cet avantage environnemental l'utilisation de ce système est envisagée pour diverses applications d'alimentation autonome, les plus citées étant l'alimentation de véhicules électriques propres, ainsi que la cogénération de chaleur et d'électricité. Les puissances disponibles de ce type de source varient en fonction de la technologie d'électrolyte considéré, de quelques kilowatts à quelques mégawatts[51].

### II.2.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le principe de la pile à combustible a été démontré par l'Anglais William Grove, en 1839, le processus peut être décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En fait, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale:



Une PAC est un assemblage de cellules élémentaires, comprenant deux électrodes (l'anode et la cathode) chargées en catalyseur (le plus souvent du platine), séparées par un électrolyte (figure II-3), dont le rôle est de permettre la migration des ions d'une électrode à l'autre, sous l'effet du champ électrique créé.

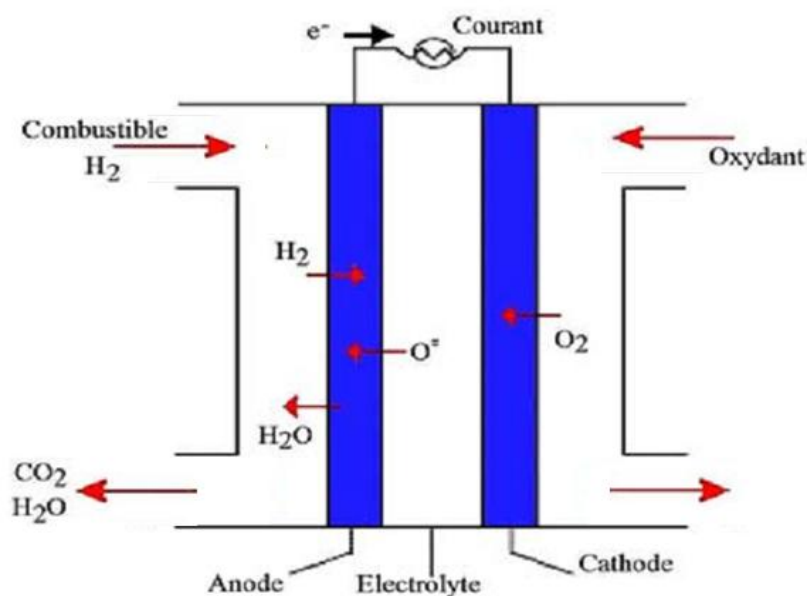


Figure II-3 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

- L'anode:

(Où se passe l'oxydation) est alimentée en combustible ( $H_2$ ,  $CH_3OH$ ,...), selon la réaction d'oxydation suivante:



- La cathode:

(Où se passe la réduction) est alimentée en comburant ( $O_2$ , air,...), selon la réaction de réduction suivante:



- Le catalyseur:

Pour que les deux demi-réactions soient possibles, il faut un catalyseur (un composé capable d'augmenter la vitesse de réaction, sans être consommé par lui-même). Afin que le catalyseur puisse travailler efficacement, la création de zones actives doit être assurée. Ces zones mettent en présence à la fois le gaz réactif, les électrons, les protons et le catalyseur, cela se réalise au niveau de l'interface électrode-électrolyte.

La pile à combustible (PAC) est un système de production d'énergie renouvelable qui possède de nombreux avantages. Par exemple, une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) ou pile à hydrogène qui utilise de l'hydrogène comme combustible, et de l'oxygène comme comburant, le déchet obtenu est de l'eau [52].

## II.2.4. LES COMPOSANTS DU CŒUR DE LA PILE A COMBUSTIBLE

### II.2.4.1. Membrane

La membrane est un élément clé du système pile à combustible. Celle-ci doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, assurer la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre, séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc[43].

### II.2.4.2. Electrodes

Les électrodes sont constituées par un feutre ou papier de carbone dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite par une pâte contenant du carbone platiné, du

polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrodes volumiques, siège des réactions d'oxydoréduction, sont constituées de deux couches. La première est une couche de diffusion de gaz et la seconde est une couche active. Les épaisseurs actuelles des électrodes sont de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$ , dont moins de 50  $\mu\text{m}$  représentent la couche active.

La couche de diffusion est composée généralement de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle permet d'assurer la distribution des gaz vers la couche active. Cette alimentation doit être la plus homogène possible sur toute la surface de l'électrode et doit atteindre la plus grande partie du catalyseur, afin d'éviter le phénomène du point chaud dû au caractère exothermique de la réaction électrochimique. Son second rôle, qui est d'une importance vitale pour la pile, est de garantir une évacuation de l'eau produite par les réactions. Une mauvaise élimination de celle-ci contrarie l'accès du gaz à la couche active et interrompt la réaction (noyage de la cathode), ce qui explique l'utilisation du PTFE dans sa composition. La couche de diffusion constitue aussi le lien électrique entre la couche active et la plaque bipolaire. Elle doit donc être bonne conductrice d'électrons. Ses composants doivent avoir une bonne inertie chimique dans le milieu acide et corrosif de la pile. C'est pourquoi le carbone est généralement employé comme composant principal dans cette couche [53].

La couche active est le siège de la réaction électrochimique. Elle doit donc assurer la présence du gaz réactif, des protons ainsi que des électrons : zone de triple contact (gaz / électrolyte / électrode), primordial pour le bon fonctionnement de la pile (figure II-4). Elle est constituée de carbone platiné mélangé avec un électrolyte polymère conducteur protonique et un polymère hydrophobe tel que le PTFE. L'électrolyte assure le transfert des ions et des gaz réactifs. Le carbone garantit la conduction électronique. Sa porosité permet la présence du polymère hydrophobe et l'alimentation en gaz réactif et le dégagement des gaz inactifs.

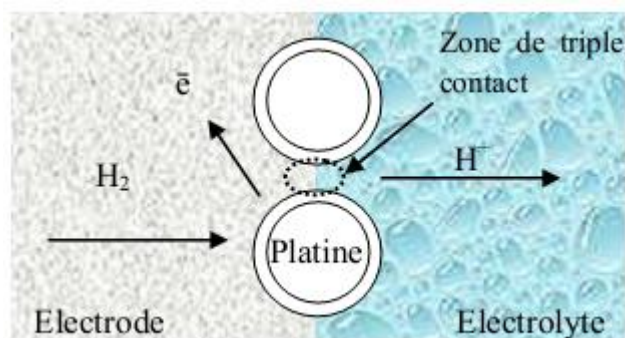


Figure II-4 : Représentation schématique de la zone de triple contact [43].

### II.2.4.3. Plaque bipolaire

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible. Elle intervient dans leur tenue mécanique et assure la liaison électrique entre les deux plaques mono polaires et le circuit externe. Elle joue ainsi le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés. Une face sert de distributeur d'hydrogène vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans de la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible.

Les plaques bipolaires accolées aux électrodes, elles permettent la diffusion des gaz [54] vers les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la régulation des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite.

Le nombre de canaux, leurs dimensions (largeur, profondeur, longueur) et celles des voiles intermédiaires interviennent fortement dans les propriétés de circulation des gaz. Ils déterminent le régime hydraulique diphasique dans la cellule, la résistance au transfert d'électrons vers la couche de diffusion et les surfaces de la couche active travaillant réellement (Figure II-5).



Figure II-5 : Photo d'une plaque bipolaire[54].

### II.2.5. PERFORMANCES ELECTRIQUES DES PILES A COMBUSTIBLE

On rappelle ici quelques lois de la thermodynamique nécessaires à la compréhension des caractéristiques externes des piles à combustible.

### II.2.5.1. Energilibre de Gibbs, tension à vide

Généralement, un bilan d'énergie nécessite la connaissance de l'énergie apportée à un système et de celle qu'il fournit. Dans le cas des piles à combustible, l'énergie fournie est électrique et thermique et est facilement quantifiée. L'énergie apportée représente l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile (figure II-6). Cependant, la définition de cette énergie peut présenter quelques ambiguïtés.

Pour une réaction électrochimique, on se base sur l'énergie libre de Gibbs qui représente l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements de pression ou de volume. En effet, ces derniers n'interviennent pas dans la conversion d'énergie dans la pile à combustible puisque la réaction électrochimique a lieu à pression et température constantes[55].

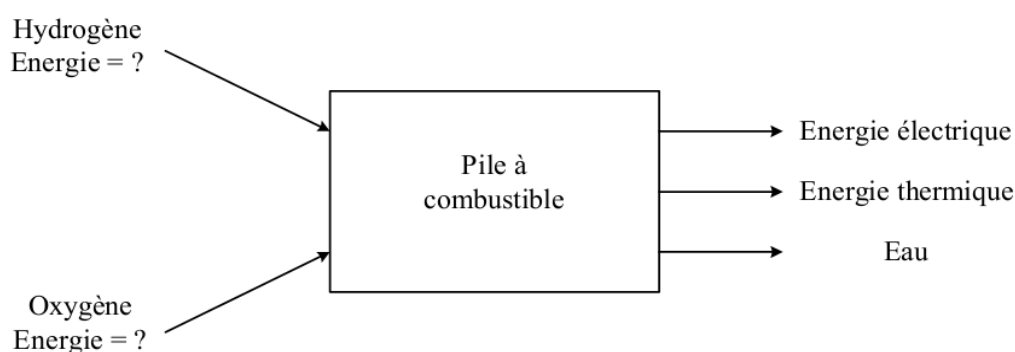


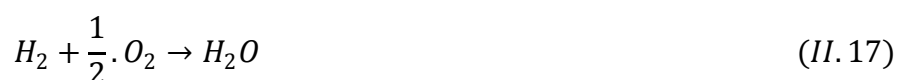
Figure II-6 : Entrées/sorties d'une pile à combustible.

Pour une réaction chimique, l'énergie ressemble à un potentiel et ce qui entre en compte, ce sont les variations d'énergie.

C'est la variation de l'énergie de Gibbs de formation  $\Delta g_f$  de la réaction chimique entre produits et réactifs qui est importante. Elle s'exprime par :

$$\Delta G_f = G_f \text{Produits} - G_f \text{Réactifs} \quad (\text{II. 16})$$

Si l'on considère la réaction hydrogène/oxygène de la pile PEM, on a :



D'où :

$$\Delta g_f = (g_f)_{H_2O} - (g_f)_{H_2} - \frac{1}{2} \cdot (g_f)_{O_2} \quad (II.18)$$

L'utilisation de  $\Delta G_f$  dépend de la température et de l'état liquide ou gazeux des produits (tableau II-2).

Température (°C)	$\Delta g_f$ (kJ/mole)
25(eau liquide)	-237.2
80(eau liquide)	-228.2
100(eau gazeuse)	-225.2
200(eau gazeuse)	-220.4
1000(eau gazeuse)	-177.4

Tableau II-2 : Variation de l'énergie de Gibbs de la réaction H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour différentes températures [55].

Le travail électrique maximal ( $W_{el}$ ) obtenue par une pile à combustible fonctionnant à température et à pression constante est donné par la variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction électrochimique [55]:

$$W_{el} = \Delta g_f = -n \cdot F \cdot E \quad (II.19)$$

D'où :

$$E_0 = -\frac{\Delta g_f}{n \cdot F} \quad (II.20)$$

$n$  : est le nombre d'électrons participant à la réaction.

$F$  : est la constante de Faraday et vaut 96487 coulombs/mol.

$E_0$  : la tension à vide d'une cellule idéale, à température et pression données.

Le travail électrique maximal disponible pour une source de carburant est donné par l'équation suivante :

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T \cdot \Delta s_f \quad (II.21)$$



Où :

$\Delta s_f$ : Représente la variation de l'entropie de formation.

$\Delta h_f$ : Est la variation de l'enthalpie de formation.

$T$  : est la température.

$T \cdot \Delta s_f$  : est la quantité de chaleur produite par la pile. Les réactions où la variation d'entropie est négative génère de la chaleur.

### II.2.5.2. Rendement d'une cellule

Le rendement d'une conversion d'énergie est défini comme étant la quantité d'énergie électrique produite relative à la variation de l'enthalpie [56](communément référencée à l'énergie thermique) qui est dégagée lorsqu'un réactant réagit avec un oxydant :

$$\eta = \frac{\text{Energie utile}}{\Delta h_f} \quad (II. 22)$$

Dans le cas idéal d'un convertisseur électrochimique tel que les piles à combustible, la variation de l'énergie libre de Gibbs de formation  $\Delta g_f$  de la réaction est disponible comme énergie électrique utile à la température de conversion. Le rendement d'une pile à combustible s'exprime donc par :

$$\eta = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f} \quad (II. 23)$$

Dans la réaction hydrogène/oxygène de la pile PEM, deux cas sont à considérer lorsque la formation de  $H_2O$  est sous forme de :

Liquide : on a  $\Delta H_f = -285,84$  kJ/mole.

Vapeur : on a  $\Delta H_f = -241,83$  kJ/mole.

Dans le premier cas, on appelle cette valeur pouvoir calorifique supérieur (PCS), dans le deuxième cas pouvoir calorifique inférieur (PCI). La différence des deux valeurs représente la chaleur latente de vaporisation.

Le tableau II-3 donne les valeurs du rendement et la tension à vide correspondante à différentes températures en considérant la valeur PCS.

Température (°C)	$E_0$ (V)	$\eta$ (%)
25(eau liquide)	1.23	83
80(eau liquide)	1.18	80
100(eau gazeuse)	1.17	79
200(eau gazeuse)	1.14	77
1000(eau gazeuse)	0.92	62

Tableau II-3 : Rendement maximal et tension à vide d'une pile PEM à différentes températures[56].

Si l'on suppose que la pile transforme toute l'énergie disponible dans les gaz en électricité, on a :

$$E_0 = -\frac{\Delta h_f}{2.F} \quad (II. 24)$$

La valeur maximale de la tension à vide est égale à 1,48 V en utilisant le PCS et elle est égale à 1,25 V dans l'autre cas. Ce cas de figure, purement théorique, correspond à un rendement de 100 % où il n'y a pas création d'entropie.

On peut donc exprimer le rendement électrique d'une pile à combustible par le rapport entre cette tension et la tension effectivement délivrée :

$$\eta_{elec} = \frac{V}{1.48} \quad (II. 25)$$

Il est aisé de constater que lorsque la tension d'une cellule est élevée, on obtient un meilleur rendement électrique. Cependant, cela correspond à de faibles densités de puissance (figure II-7).

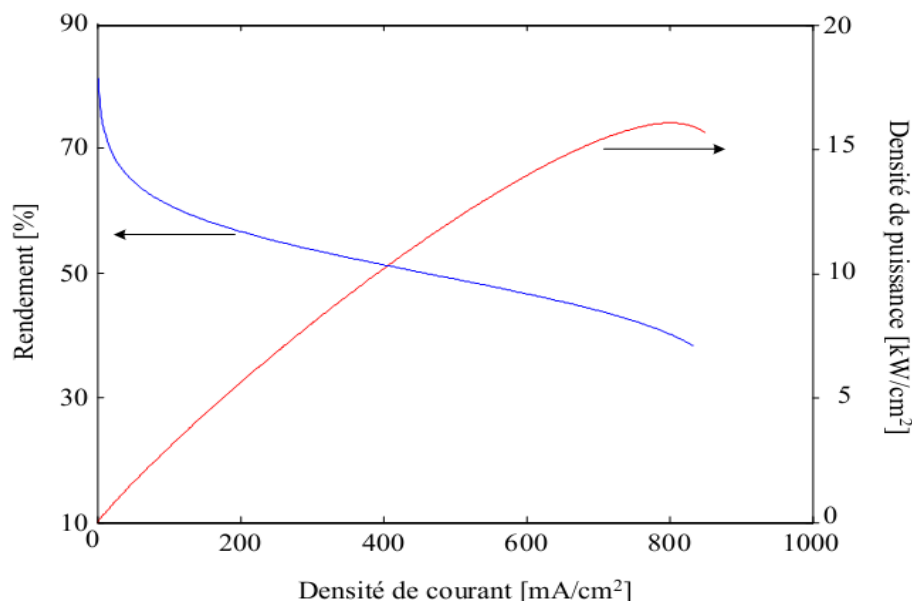


Figure II-7 : Rendement et puissance de la pile à combustible[56].

Pratiquement, le rendement énergétique d'une pile (PAC) est donné par la relation suivante[10] :

$$\eta(\text{énergétique})_{\text{pile}} = \frac{V_p \cdot I_p}{V(\text{gaz}) \cdot PC(\text{gaz})} \quad (\text{II. 26})$$

Avec :

$V(\text{gaz})$  : volume du gaz mis en réaction (hydrogène ou oxygène) ( $\text{m}^3$ )

$PC$  : pouvoir calorifique du comburant ( $\text{j}/\text{m}^3$ )

$V_p$ : tension débitée par la pile (V).

$I_p$ : intensité de la pile (PAC).

### II.2.5.3. Rendement faradique

Le rendement faradique d'une (PAC) est le rapport entre la quantité de courant fournie par la pile pour une tension  $V$ , et celle de la quantité de courant théorique correspondante à la transformation totale des réactifs[10].

$$\eta(\text{faradique})_{\text{pile}} = \frac{Q_{REEL}}{Q_{TH}} \cdot 100 \quad (\text{II. 27})$$

$Q_{REEL}$ : Quantité d'électricité fournie.

$Q_{TH}$ : Quantité d'électricité produite théorique correspondante.

#### II.2.5.4. Flux des gaz consommés

Les flux d'hydrogène et d'oxygène consommés par une pile à combustible sont directement proportionnels au courant délivré[10], le flux molaire est donné par l'équation suivante :

$$F_{g(pile)} = \frac{n_C \cdot I}{n \cdot F} \cdot \frac{1}{\eta_{FP}} \quad (II.28)$$

Avec :

$F_{g(pile)}$  : Flux de gaz (mol/s).

$n_C$  : Nombre de cellules de la pile.

$I$  : Courant fourni par la pile.

$\eta_{FP}$  : Rendement faradique (%).

$n$  : Nombre de moles d'électrons échangées par mole d'eau ( $n=2$  pour  $H_2$  et  $n = 4$  pour l'oxygène).

### II.2.6. TECHNOLOGIE DES PILES A COMBUSTIBLE

#### II.2.6.1. Pile à combustible à membrane échangeuse protons (PEMFC)

La pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est une pile fonctionnant à basse température. Son principe de base est la combustion électrochimique de l'hydrogène et de l'oxygène (Figure II-8). Pour réaliser cette transformation, il est nécessaire de disposer[57] :

- De deux électrodes.
- D'un électrolyte solide assurant le transfert des protons de l'anode à la cathode.
- D'un circuit électrique externe reliant les deux électrodes et assurant le transfert des électrons.

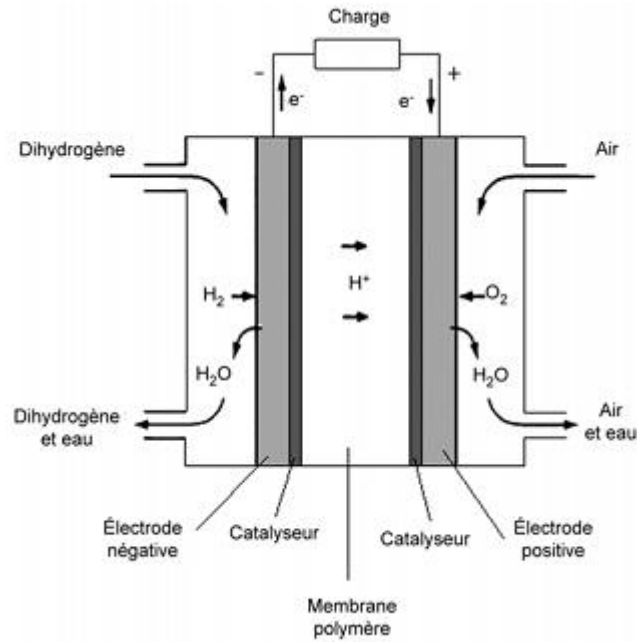


Figure II-8 : Schéma de principe d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.[47].

Pour ce type de pile, les réactifs sont l'hydrogène à l'anode et l'oxygène à la cathode, le produit de combustion est l'eau. L'hydrogène peut être pur ou obtenu par reformage d'autres combustibles embarqués, tels que le gaz naturel, le méthanol ou l'essence. L'oxygène utilisé est en général celui de l'air, pour cela un groupe de compression est intégré en entrée de pile.

Les électrodes sont le siège des demi-réactions électrochimiques suivantes :

-A l'anode :



-A la cathode :



Ces réactions ne sont possibles qu'en présence d'un catalyseur métallique. Le platine est le métal le plus utilisé comme catalyseur. Il impose de fonctionner avec de l'hydrogène exempt de traces de CO. Elles permettent d'obtenir la réaction globale suivante :



La pile à combustible réalise donc une conversion directe d'une énergie chimique de combustion en une énergie électrique. Selon la théorie, cette conversion est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0 \quad (II.32)$$

$$\text{Avec } \Delta G < 0$$

Avec :

$E_{eq}$  : Force électromotrice de la pile [V],

$n$  : Nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire,

$F$  : Constante de Faraday qui équivaut à la charge électrique d'une mole d' $e^-$  ( $F = 96500 \text{ C/mol}$ ).

La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  pour cette relation aux conditions standard ( $T_0 = 298.15^\circ\text{K}$ ,  $P_0 = 105\text{Pa}$ ) vaut  $-237\text{kJ/mole H}_2$ . Le signe de  $\Delta G$  signifie que la réaction électrochimique est spontanée.

### II.2.6.1.1. Architecture d'une PEMFC

Dans la pratique, les piles à combustible sont élaborées à partir d'un empilement de cellules électrochimiques élémentaires (Figure II-9) branchées en série les unes aux autres[57].

Une cellule élémentaire est constituée des éléments suivants :

- Un assemblage Electrode Membrane Electrode, dit E.M.E,
- Des plaques bipolaires pour l'alimentation des gaz.

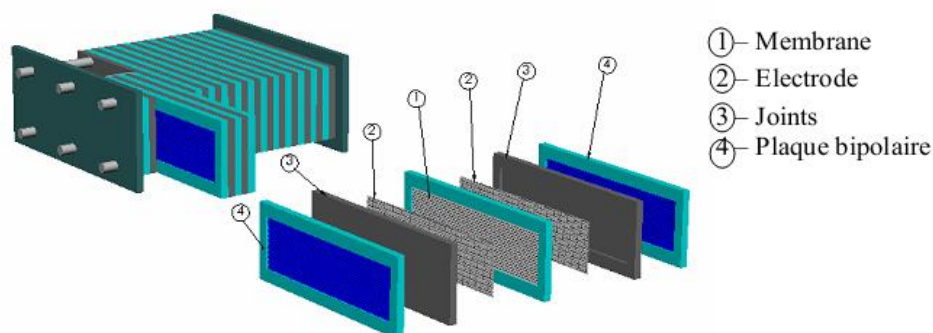


Figure II-9 : Schéma de la pile à combustible – Cellule élémentaire[57].

### a. L'électrolyte (Membrane)

C'est l'électrolyte qui caractérise les piles à combustibles de type PEM. L'électrolyte est utilisé sous forme de membranes en polymère perfluoré sulfuré. Elles assurent le transfert des protons de l'anode vers la cathode, sous l'influence d'un champ électrique. Elles doivent donc être de bons conducteurs ioniques et de bons isolants électriques. De plus, elle doivent avoir une perméabilité minimale aux gaz réactifs tout en étant stable thermiquement et mécaniquement.

Le matériau le plus couramment employé est le Nafion, c'est un matériau à matrice perfluorée avec des chaînes pendantes à terminaison sulfonique. Les membranes Nafion sont classifiées selon leur épaisseur et leur masse spécifique.

### b. Les électrodes

Elles sont le siège des réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode en présence du catalyseur. Elles sont constituées par un feutre ou un papier de carbone dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite d'une pâte contenant du carbone platiné, du Téflon PTFE et d'électrolyte.

Les électrodes sont composées de deux zones, une dite de diffusion qui permet l'accès des gaz, et une dite couche active où est déposé le catalyseur provoquant la réaction électrochimique (Figure II-10).

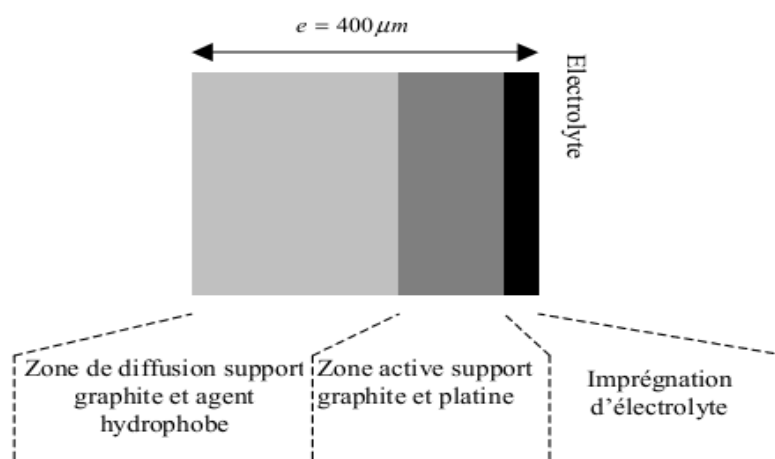


Figure II-10 : Electrode[57].

La zone de diffusion assure l'approvisionnement de la zone active en réactifs. Elle doit garantir une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction et elle est le lien électrique entre la zone active et les plaques d'amenée de courant. La zone de diffusion est constituée d'une matrice poreuse à base de carbone à laquelle du Téflon PTFE est ajouté (le pourcentage de PTFE varie avec la nature de l'électrode) dans le but de modifier le caractère hydrophobe de l'électrode.

La couche active est le siège des deux demi-réactions d'oxydoréduction. Cette couche doit réaliser le couplage des phénomènes électriques, chimiques et de transfert de masse.

C'est pour cela qu'une imprégnation de la couche active en électrolyte est réalisée. Par sa structure et sa composition, elle conditionne l'essentiel des pertes en rendement de la réaction électrochimique.

### **c. Les plaques bipolaires**

Les plaques bipolaires représentent les frontières entre deux cellules élémentaires. Elles interviennent dans leur tenue mécanique et permettent la distribution des gaz dans les chambres anodique et cathodique de la cellule. La réaction électrochimique étant exothermique, la chaleur dégagée est évacuée par un circuit de refroidissement serpentant dans certaines de ces plaques. Elles sont réalisées en aluminium traité ou en graphite, car elles assurent la liaison électrique entre les cellules et le circuit externe[57].

#### **II.2.6.1.2. Propriétés**

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionne à des températures de 60 °C à 80 °C. La pression peut aller de 0,1 MPa à 0,3 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,6 V et 0,95 V. Le rendement peut atteindre 50 % [47].

#### **II.2.6.1.3. Avantages et Inconvénients**

Les avantages attribués à cette famille sont les suivants [58]:

- fonctionnement à basse température, donc démarrage très rapide,
- électrolyte solide,
- excellente fiabilité démontrée jusqu'à 100 000 h sans dégradation notable,
- bon comportement aux basses températures (jusqu'à -30°C)



Les inconvénients sont les suivants[58] :

- besoins d'utiliser des métaux précieux comme catalyseurs aux électrodes,
- membrane électrolyte conductrice protonique chère et limitée en température d'utilisation (85°C actuellement avec la famille du Nafion)
- rejets thermiques à une température plus basse que celle des rejets d'un moteur thermique, d'où la nécessité de mettre en place une chaîne d'évacuation de la chaleur résiduelle plus encombrante et plus onéreuse.

#### II.2.6.1.4. Applications

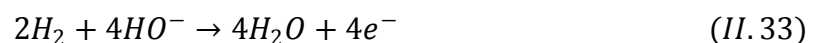
La pile à combustible de type PEMFC se prête aux applications où une mise en service très rapide est exigée comme les centrales électriques ou la propulsion de véhicules. Elle est aussi bien adaptée aux faibles ou très faibles puissances par sa simplicité de structure et la possibilité de miniaturiser les composants[59].

#### **II.2.6.2. Pile à combustible alcaline (AFC)**

Les piles AFC ont l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible, mais elles travaillent correctement seulement en utilisant des gaz très purs ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications.

Utilisée depuis le début des années 1940, cette pile se retrouve également à bord des vaisseaux spatiaux habités de la NASA depuis les trente dernières années. Fonctionnant à des températures variant de 120 à 150°C[60,61](figure II-11), les réactions mises en jeu sont les suivantes:

- A l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium, on a la réaction:



-A la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine -or, on a la réaction:



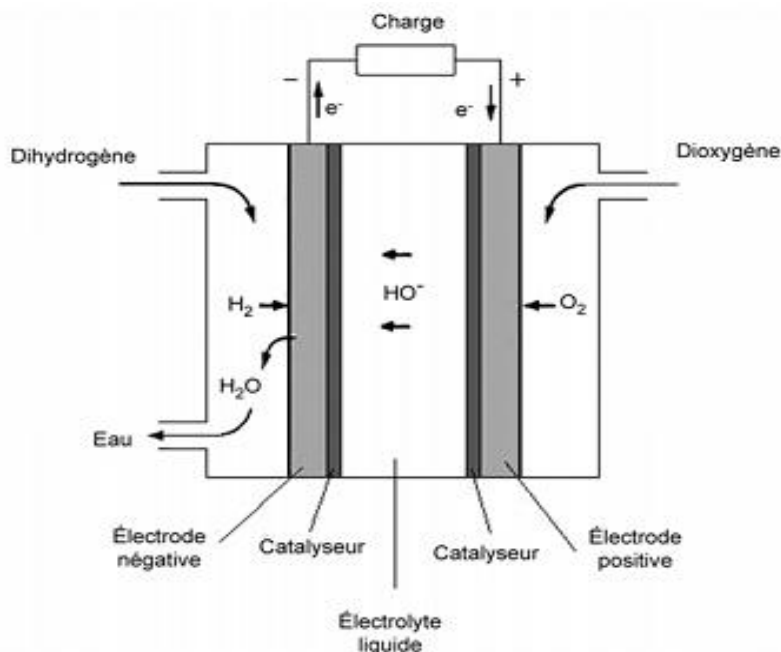


Figure II-11 : Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline[47].

Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution de KOH (généralement en concentration de 30 à 40%), qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH<sup>-</sup>). Comparé aux piles à électrolyte acide, cet électrolyte a l'avantage, d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour certaines applications spécifiques.

L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former un composé de carbonate, ce qui réduit énormément le rendement de la pile à combustible. En effet, le CO<sub>2</sub> contenu dans l'air réagit avec l'électrolyte dans la réaction suivante:



Les catalyseurs sont habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le coût global du système. Le magnésium métallique ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire un assemblage (ou stack) en reliant plusieurs piles en série.

#### II.2.6.2.1. Propriétés

La pile à combustible alcaline fonctionne à des températures de 80 °C à 150 °C pour les applications terrestres et de 200 °C à 250 °C pour les applications spatiales[47]. Dans le premier cas, la pile travaille à la pression atmosphérique tandis que dans le second cas, la pression est de l'ordre

de 0,5 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,7 V et 1 V. Le rendement peut atteindre 60 % [47].

#### **II.2.6.2.2. Avantages et inconvénients**

Les piles à combustible alcalines sont relativement bon marché (faible coût de l'électrolyte et possibilité de se passer de métaux précieux comme catalyseurs). Elles ont le meilleur rendement de toutes les piles à combustibles et le démarrage est assez rapide. La sensibilité au dioxyde de carbone est un inconvénient important de la pile à combustible alcaline : elle impose une élimination totale de ce gaz. Le combustible doit être du dihydrogène ayant subi une purification poussée et le comburant du dioxygène pur ou de l'air dont on a éliminé le dioxyde de carbone. Un autre inconvénient est l'état liquide de l'électrolyte, ainsi que sa nature corrosive.

#### **II.2.6.2.3. Applications**

La pile à combustible alcaline est utilisée comme générateur d'électricité dans les vaisseaux spatiaux habités de la NASA. Elle trouve aussi des applications comme générateur d'électricité dans des sous-marins. Enfin, quelques réalisations existent dans le domaine des transports (véhicules militaires, taxis hybrides et véhicules de golf). Ces applications restent néanmoins cantonnées à des marchés très limités [47].

#### **II.2.6.3. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)**

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux.

Les réactions qui se produisent dans une PAFC (figure II-12) sont les mêmes que dans le cas de la PEMFC, avec des températures de fonctionnement variant de 150 à 220°C, on a donc :

- A l'anode:



- Et à la cathode:

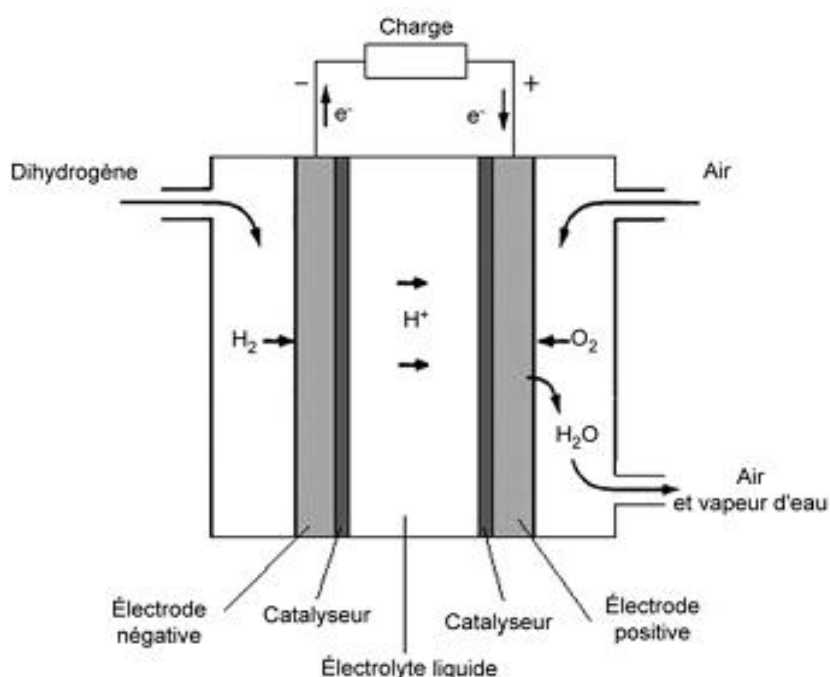


Figure II-12 : Schéma de principe d'une pile à combustible à acide phosphorique[47].

Les composants de piles à combustible PAFC et PEMFC sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte. Dans le cas de la PAFC, l'électrolyte est de l'acide phosphorique (aussi un électrolyte conducteur de protons), un liquide, alors qu'il s'agit d'un polymère solide dans le cas de la PEMFC. Au début du développement des PAFCs, on a utilisé l'acide phosphorique en solution afin de limiter la corrosion de certains constituants de la pile. Mais avec les progrès faits dans les matériaux utilisés pour la construction des piles, la concentration en acide est maintenant de 100%. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support des électrodes en carbone[60,61].

Comme dans le cas des PEMFCs, cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké. On procède actuellement à l'essai d'autres catalyseurs pour ce type de piles à combustible: fer-cobalt, titane, chrome, zirconium.

#### **II.2.6.3.1. Propriétés**

La pile à combustible à acide phosphorique fonctionne à des températures de 180 °C à 210 °C. La pression peut aller de 0,1 MPa à 0,8 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,5 V et 0,8 V. Le rendement peut atteindre 50 % [47].

#### **II.2.6.3.2. Avantages et inconvénients**

Les avantages attribués à cette famille sont les suivants:

- bonne fiabilité.
- rejets thermiques à une température élevée (vers 200°C), donc faciles à évacuer et éventuellement valorisables (eau chaude sanitaire, par exemple).

Les inconvénients sont les suivants [58]:

- électrolyte liquide et corrosif (acide phosphorique).
- technologie onéreuse.

#### **II.2.6.3.3. Applications**

A ce jour, les piles à combustible de type PAFC sont surtout utilisées en stationnaire (générateur électrique et chauffage) pour des puissances moyennes (quelques dizaines à quelque centaines de kilowatts) ou élevées (de l'ordre de plusieurs mégawatts).

Ce type de pile à combustible est aussi utilisé dans le domaine militaire.

C'est la seule technologie ayant une expérience industrielle prouvée et disponible commercialement. La société UTC Power (ex-ONSI Corp.) a construit et installé à ce jour près de 300 piles d'une puissance électrique de 200 kW [59].

### II.2.6.4. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Les piles à combustible à carbonates fondus appelées MCFC, ont un rendement électrique élevé (50-70 %) et peuvent, grâce à leur fonctionnement à haute température (650°C), être utilisées en mode de cogénération : production d'énergie électrique et de chaleur (le rendement global pouvant atteindre alors plus de 80 %) [6]. De plus, les piles à combustible ne possèdent pas de parties mécaniques en mouvement ; elles sont donc silencieuses. Elles respectent l'environnement en émettant peu de polluants, une faible quantité de CO et de NO<sub>x</sub>[62](figure II-13).

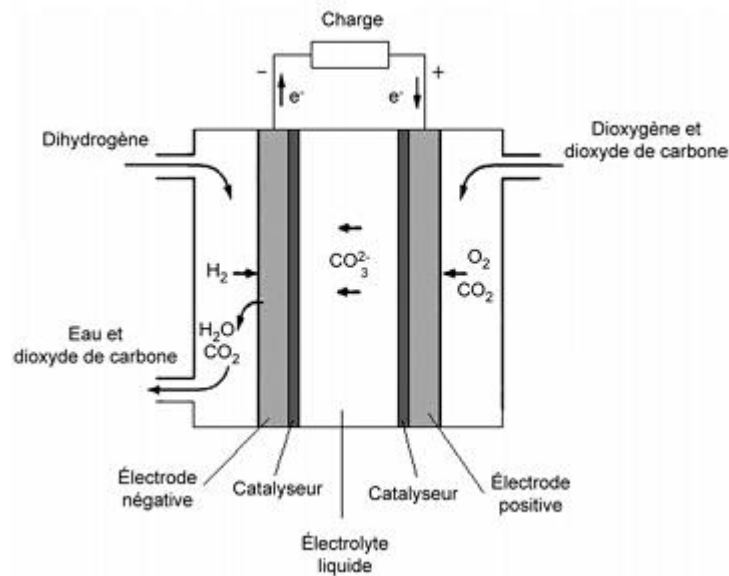
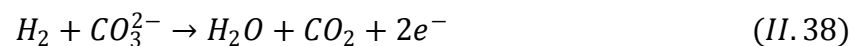


Figure II-13 : Schéma de principe d'une pile à combustible à carbonate fondu [47].

Les réactions électrochimiques peuvent être représentées par :

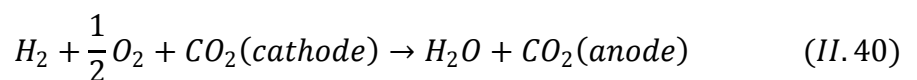
A l'anode:



A la cathode :



La réaction chimique globale de la pile est la suivante:



L'anode est généralement en nickel poreux additionné de chrome (2-10 %). La cathode est en nickel qui s'oxyde in situ. L'électrolyte ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) est supporté par une matrice solide poreuse isolante constituée de  $\text{LiAlO}_2$ . Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une plaque d'interconnexion qui permet d'assembler plusieurs piles entre elles et d'assurer la distribution des gaz.

#### **II.2.6.4.1. Propriétés**

La pile à combustible à carbonate fondu fonctionne à une température de l'ordre de 650 °C avec une pression comprise entre 0,1 MPa et 1 MPa. La tension par élément va de 0,75 V à 0,90 V. Le rendement est de l'ordre de 55 % [47].

#### **II.2.6.4.2. Avantages et inconvénients**

Les avantages attribués à cette famille sont les suivants :

- bonne fiabilité.
- rejets thermiques à une température élevée (vers 600°C), donc faciles à évacuer et éventuellement valorisables en énergie électrique via une chaîne thermodynamique en aval (turbine à gaz).

Les inconvénients sont les suivants [58]:

- électrolyte liquide et corrosif (carbonates fondus).
- technologie onéreuse.

#### **II.2.6.4.3. Applications**

Utilisation industrielle stationnaire de puissance élevée (jusqu'à plusieurs mégawatts d'électricité et de chaleur) et militaire (alimentation de secours) [59].

#### **II.2.6.5. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)**

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la Figure II-14.

La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment

anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde  $O^{2-}$  grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions oxyde  $O^{2-}$  diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique[63].

Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrites ci-dessous.

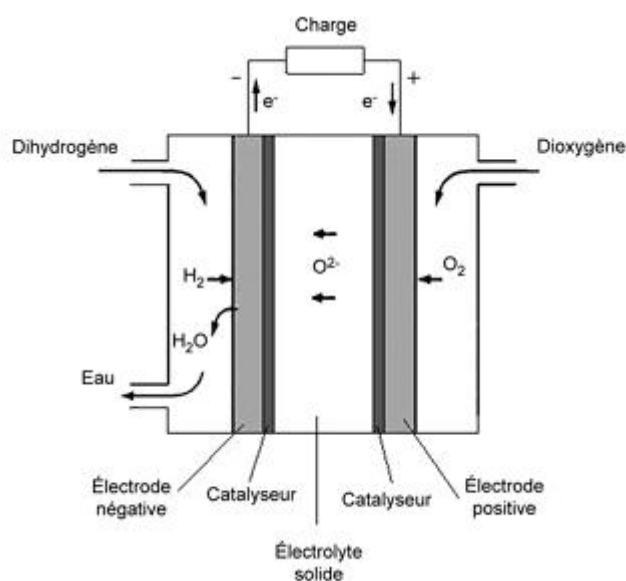


Figure II-14 :Schéma de principe d'une pile à combustible à oxyde solide [47].

#### -Electrolyte

La fonction principale de l'électrolyte est de conduire les ions oxyde de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'éviter les courts-circuits. L'électrolyte doit être stable dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ( $10^{-21} < P_{O_2} < 0.21$ ), doit être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule. Il doit être complètement dense afin de séparer les gaz des



compartiments anodique et cathodique. La conductivité ionique doit être élevée ( $\sigma > 0.01 S.cm^{-1}$ ) à  $700^{\circ}C$ . La conductivité électronique devra être réduite au maximum.

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium notée (YSZ) est le matériau d'électrolyte classiquement utilisé. La conductivité la plus élevée est obtenue pour un pourcentage molaire d' $Y_2O_3$  entre 8-11 mol%. Sa conductivité à  $1000^{\circ}C$  est de  $10^{-1} S.cm^{-1}$  mais diminue fortement à des températures inférieures.

-Les électrodes

En plus de la stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et des gaz, les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une grande inertie chimique vis-à-vis des autres composants afin d'éviter la formation de phases secondaires[63].

#### II.2.6.5.1. Propriétés

La pile à combustible à oxyde solide fonctionne à la pression atmosphérique normale et sous des températures de  $900^{\circ}C$  à  $1100^{\circ}C$  pour que l'électrolyte ait une conductivité ionique suffisante. La tension par élément est comprise entre 0,7 V et 0,95 V. Le rendement peut atteindre 60 % [47].

#### II.2.6.5.2. Avantages et inconvénients

Les avantages attribués à cette famille sont les suivants [58]:

- bonne fiabilité.
- rejets thermiques à une température élevée (vers  $600 - 700^{\circ}C$ ), donc faciles à évacuer et éventuellement valorisables en énergie électrique via une chaîne thermodynamique en aval (turbine à gaz).
- pas de catalyseurs précieux.
- reformage aisé d'éventuels combustibles carbonés directement à l'anode.

Les inconvénients sont les suivants [58]:

- température de fonctionnement élevée, donc un temps de démarrage relativement long : c'est donc une technologie réservée à des applications de longue durée.

- état de développement technologique non encore mature et donc insuffisant pour connaître le coût-plancher envisageable ; il devrait néanmoins, aux dires des industriels japonais en pointe sur cette technologie, être inférieur à celui de la technologie PEMFC.

### II.2.6.5.3. Applications

Ce type de pile à combustible est surtout utilisé pour des applications stationnaires (ou mobiles avec de longues périodes de fonctionnement) de quelques kilowatts à plusieurs centaines de kilowatts.

Aux températures élevées auxquelles elles fonctionnent, elles se prêtent bien à la cogénération[59].

Le tableau II-4 représente les différentes technologies des piles à combustible :

<b>Description</b>	<b>PEMFC</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<b>Gaz à l'anode</b>	Hydrogène	Hydrogène	Hydrogène	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Gaz de synthèse	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Gaz de synthèse
<b>Gaz à la cathode</b>	Oxygène	Oxygène	Oxygène	Oxygène	Oxygène
<b>Electrolyse</b>	Membrane polymère	Hydroxyde de potassium	Acide phosphorique	Carbonate de métaux alcalins	Céramique
<b>Température de fonctionnement</b>	70-200 °C	60-90 °C	Environ 200 °C	Environ 650 °C	800-1050 °C
<b>Puissance</b>	1W à 10 MW	10 à 100 KW	Jusqu'à 10 MW	Jusqu'à 100 MW	Jusqu'à 100 MW
<b>Rendement électrique</b>	Stack : 50%-70% Système : 30%	Stack : 60%-70% Système : 62%	Stack : 55% Système : 40%	Stack : 55% Système : 40%	Stack : 60-65% Système : 55%

Tableau II-4 : Différentes technologies des piles à combustible[52].

## **CONCLUSION**

- ✓ Le stockage électrochimique est nécessaire pour la conservation d'énergie électrique.
- ✓ Les accumulateurs électrochimiques ont plusieurs inconvénients tels que, l'autodécharge, son autonomie très limitée, et ne sont pas toujours adaptées à l'usage effectué.
- ✓ La pile à combustible est considérée comme une solution très prometteuse pour la production décentralisée d'énergie électrique.
- ✓ Sur le plan technologique, la pile à combustible souffre d'un coût de production trop élevé.
- ✓ Les piles à combustible ne sont pas une technologie maturée. De nombreux points restent à étudier et à améliorer : fiabilité, durée de vie, prix, développement commercial...



*Chapitre III :*

*Production et*

*stockage de*

*l'hydrogène*

## INTRODUCTION

Le nom hydrogène vient des deux mots : hydro = eau, et gène = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau », c'est l'élément le plus abondant dans l'univers (Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies.), c'est le carburant du soleil (chaque seconde 620 millions de tonnes d'hydrogène sont converties en 615,7 millions de tonnes d'hélium), Jupiter est constitué de 99,8% d'hydrogène et d'hélium. L'hydrogène est un gaz diatomique, tient la première place dans la classification de Mendeleïev, il possède la plus simple structure atomique (un proton dans son noyau et un électron dans son atome) [64].

Mais le dihydrogène  $H_2$  n'existe pratiquement pas dans la nature : il n'est présent dans l'atmosphère qu'à l'état de traces. Le dihydrogène n'est pas une source d'énergie, mais un vecteur énergétique : il doit être fabriqué avant d'être stocké et utilisé [47].

### III.1. PRODUCTION DE L'HYDROGENE

La production de l'hydrogène représente en 2004 une masse de 550 Milliards de Nm<sup>3</sup> et en 2006 une masse de 631 Milliards de Nm<sup>3</sup>, utilisé essentiellement pour produire des acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ...), le méthanol et de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>). La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui-ci atteigne une part significative (surtout en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance)[65].

#### III.1.1. PRODUCTION DE L'HYDROGENE A PARTIR DE L'ELECTROLYSE

La production d'hydrogène par la technique d'électrolyse est actuellement très intéressante, car elle utilise une source d'énergie non productrice de gaz à effet de serre et renouvelable (module photovoltaïque). De plus, elle reste la technique de base pour fournir aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté, notamment l'industrie des semi-conducteurs et de l'alimentaire.

##### III.1.1.1. Electrolyse

L'électrolyse est un procédé de décomposition chimique de l'eau en oxygène et hydrogène sous l'action d'un courant électrique (figure III-1), selon la réaction :



Etant donné que l'enthalpie de dissociation de l'eau est :  $\Delta H=285$  kJ/mole, cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique, le potentiel théorique de la décomposition est de 1.481 V à 298 K.



Figure III-1 : Principe de l'électrolyse [66].

Cependant, une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique) [66].

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les réactions sont les suivantes :

A l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (oxydation) :



A la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction) :



Bien que l'électrolyse permette d'obtenir de l'hydrogène de grande pureté, cette technique coûte 3 à 4 fois plus chères que les autres procédés de fabrication de l'hydrogène étant donné le prix élevé de l'électricité.

### III.1.1.2. Tension réversible et tension thermoneutre

La tension minimale ou réversible  $(\Delta E^\circ)_{rev}$  d'une cellule d'électrolyseur correspond à l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule suivante[10]:

$$\Delta G^\circ = n \cdot F \cdot (\Delta E^\circ)_{rev} \quad (III. 4)$$

Avec :

$\Delta G^\circ$  : énergie libre de la réaction d'électrolyse exprimé en(j/mol).

$F$ : constante de Faraday qui vaut: 96485 (C/mol)

$n$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction (n=2 pour l'hydrogène)

La valeur de la tension minimale d'une cellule d'électrolyseur est :

$$\Delta E^\circ_{rev} = \frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} \quad (III. 5)$$

La tension thermoneutre  $(\Delta E^\circ)_{therm}$  correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur, elle est donnée par la formule suivante :

$$\Delta E^\circ_{therm} = \frac{\Delta H^\circ}{n \cdot F} \quad (III. 6)$$

Avec :

$\Delta H$  : enthalpie de la réaction d'électrolyse exprimée en (J/mol).

$F$  : constante de Faraday (C/mol)

$n$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction

### III.1.1.3. Rendement d'un électrolyseur

#### III.1.1.3.1. Rendement énergétique

Le rendement énergétique est défini comme le rapport de l'énergie libéré par la réaction chimique sur l'énergie électrique consommée. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\eta(\text{énergétique})_{ELE} = \frac{V(\text{gaz}) \cdot PC(\text{gaz})}{V_{ELE} \cdot I_{ELE} \cdot t} \quad (III. 7)$$



Avec :

$V(\text{gaz})$  : volume du gaz produit par électrolyse (hydrogène ou oxygène) ( $\text{m}^3$ ).

$PC$  : pouvoir calorifique du gaz ( $\text{J}/\text{m}^3$ )

$V_{ELE}$  : tension d'alimentation d'électrolyseur (V).

$I_{ELE}$  : courant entrant dans l'électrolyseur (A).

$t$  : temps de l'électrolyse (s).

### III.1.1.3.2. Rendement Faradique

Le rendement faradique est défini comme le rapport entre le volume réellement produit par l'électrolyseur et le volume théorique correspondant à la transformation totale des réactifs. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\eta(\text{faradique})_{ELE} = \frac{V(\text{gaz})_{REEL}}{V(\text{gaz})_{TH}} \cdot 100 \quad (III. 8)$$

Avec :

$V(\text{gaz})_{REEL}$  : volume réel produit par l'électrolyseur ( $\text{m}^3$ ).

$V(\text{gaz})_{TH}$  : volume théorique correspondant suivant la réaction chimique ( $\text{m}^3$ ).

### **III.1.1.4. Flux des gaz produit**

Le flux des gaz produits par un électrolyseur est directement proportionnel au courant et au rendement faradique[10], il est exprimé par la formule suivante :

$$F_g = \frac{n_C \cdot I}{n \cdot F} \cdot \eta_{FE} \quad (III. 9)$$

Avec :

$F_g$  : flux de gaz (mol/s).

$n_C$  : nombre de cellules.

$I$  : intensité qui alimente l'électrolyseur (A)

$\eta_{FE}$  : rendement faradique (%).

$n$  : nombre de moles d'électrons échangées par mole d'eau ( $n=2$  pour  $H_2$  et  $n = 4$  pour l'oxygène).

### III.1.1.5. Technologies des électrolyseurs

#### III.1.1.5.1. Electrolyseurs PEM

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium ( $H_3O^+$ ) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits ( $H_2$  et  $O_2$ )[3], selon les réactions ci-dessous :

À l'anode :



À la cathode :



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la figure III-2 suivante:

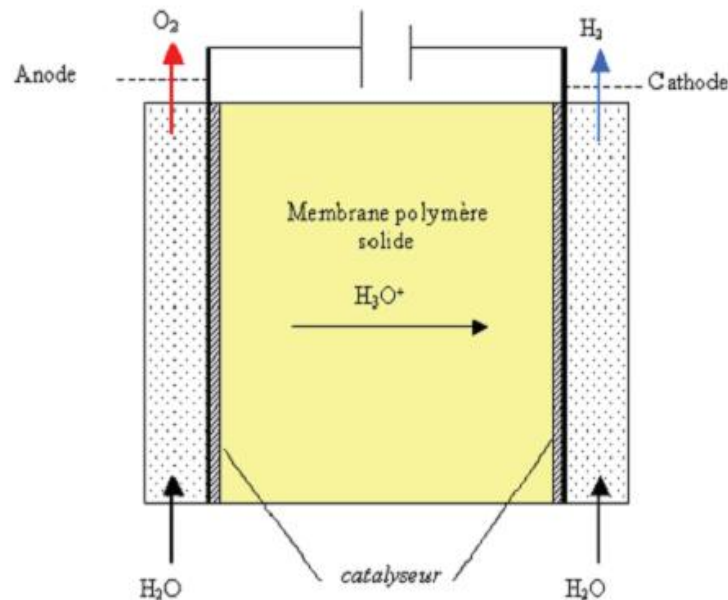


Figure III-2 : principe schématique de l'électrolyse PEM[3].

Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



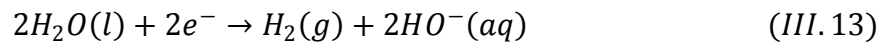
La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions  $\text{H}^+$  est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions  $\text{SO}_3^-$ . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer [3].

#### III.1.1.5.2. Électrolyse alcaline

L'électrolyse alcaline est la technique la plus répandue pour la production de dihydrogène électrolytique (figure III-3). Les solutions aqueuses utilisées dans la pratique sont basiques car les solutions acides de concentration suffisante pour présenter une bonne conductivité posent des problèmes de corrosion.

L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le titre massique est choisi selon la température pour obtenir la conductivité maximale (de 25 % à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C). L'hydroxyde de potassium a une plus grande conductivité que l'hydroxyde de sodium et contient moins d'impuretés. Les électrodes sont en nickel avec un dépôt catalytique d'alliages de nickel. Un diaphragme placé entre les deux électrodes sépare le dihydrogène du dioxygène, tout en permettant le passage des ions [47].

À l'électrode négative, qui joue le rôle de cathode, l'eau est réduite :



À l'électrode positive, qui joue le rôle d'anode, les ions hydroxyde sont oxydés :

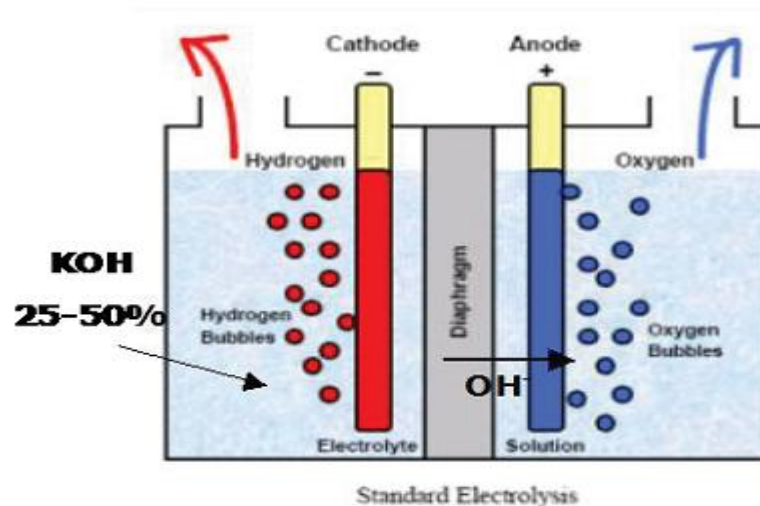
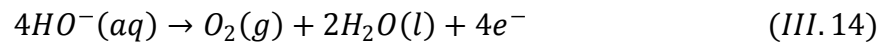


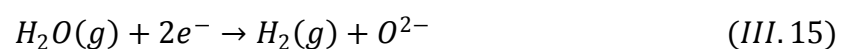
Figure III-3 : Schéma de principe de l'électrolyse alcaline [67].

Les ions  $K^+$  ne participent pas aux réactions. Les ions hydroxyde sont consommés à l'anode et formés à la cathode en même nombre.

Les électrolyseurs industriels fonctionnent à des températures comprises entre  $80\text{ }^\circ\text{C}$  et  $90\text{ }^\circ\text{C}$  et sous une pression de 0,1 à 3 MPa. L'utilisation de températures supérieures fait l'objet de recherches.

### III.1.1.5.3. Électrolyse à haute température

L'électrolyse à haute température utilise comme électrolyte solide une membrane en céramique comme l'oxyde de zirconium (figure III-4). Le dispositif travaille à des températures comprises entre  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ . L'électrode positive poreuse de l'électrolyseur est alimentée en vapeur d'eau. Les molécules d'eau y sont dissociées [47]:



Les ions oxyde ( $O^{2-}$ ) diffusent à travers l'électrolyte solide pour se recombiner sous forme de dioxygène à l'électrode négative tandis que le dihydrogène reste avec la vapeur d'eau à l'électrode positive :

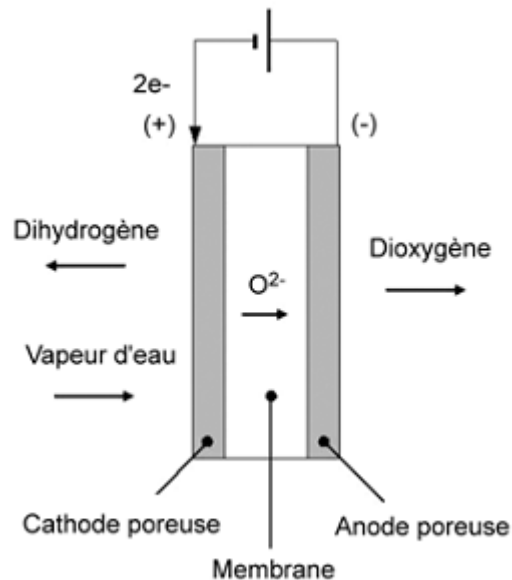


Figure III-4 : Schéma de principe de l'électrolyse à haute température[47].

L'électrolyse de l'eau à haute température est intéressante car l'énergie nécessaire est apportée à la fois par le transfert thermique et par l'électricité. L'augmentation de température permet également de diminuer les surtensions d'électrodes. L'électrolyse à haute température permet d'atteindre un rendement élevé, mais elle est encore au stade du développement.

### III.1.2. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURES

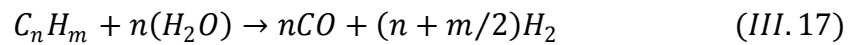
Il existe plusieurs méthodes qui permettent de convertir des hydrocarbures en hydrogène. Néanmoins, elles entraînent la formation de dioxyde de carbone, qui est au centre des polémiques actuelles sur les problèmes liés à l'effet de serre. Elles présentent donc des avantages économiques et pratiques mais ne sont pas très écologiques.

N.B. : les exemples sont rédigés à partir du méthane car c'est le principal composant du gaz naturel.

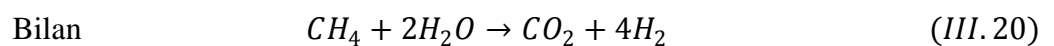
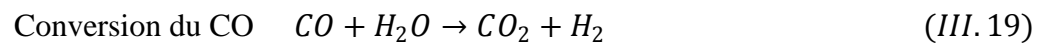
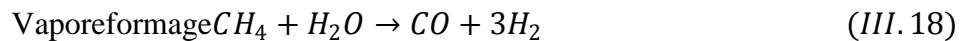
#### III.1.2.1. Vaporeformage

Il consiste à transformer des charges légères d'hydrocarbures (méthane, gaz naturel...) en gaz de synthèse composé de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Pour cela on fait réagir

l'hydrocarbure avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel entre 840 et 950 °C. A partir du gaz de synthèse, on convertit le monoxyde de carbone à l'aide de vapeur d'eau pour obtenir du dioxyde de carbone et du dihydrogène[68].



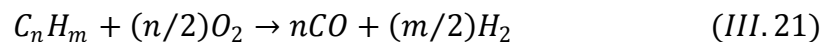
Le vaporeformage du méthane  $CH_4$  :



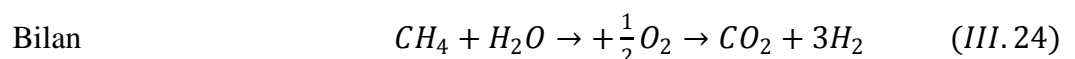
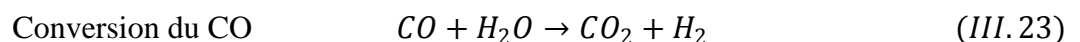
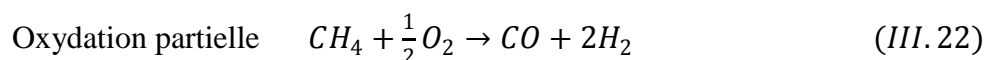
Au final il faut séparer le dioxyde de carbone du dihydrogène et éliminer les impuretés.

### III.1.2.2. Oxydation partielle

Elle permet de produire de l'hydrogène à partir de charges plus ou moins lourdes d'hydrocarbures en les faisant réagir avec le dioxygène à une température et une pression élevée. Cette réaction produit du gaz de synthèse composé de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Il faut ensuite convertir le monoxyde de carbone en le faisant réagir avec la vapeur d'eau pour obtenir du dioxyde de carbone et du dihydrogène.



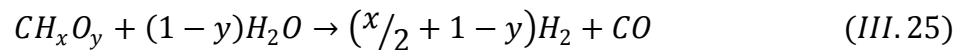
L'oxydation partielle du méthane  $CH_4$  :



Cette méthode nécessite aussi une purification : les deux procédés envisagés pour le vaporeformage sont appropriés à l'oxydation partielle[68].

### III.1.3. PRODUCTION DE L'HYDROGENE A PARTIR DE LA GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE

Les procédés de gazéification de la biomasse représentent actuellement une capacité mondiale de production de plus de 430 millions de Nm<sup>3</sup>d'hydrogène par jour (International Gasification Organisation, 2003). La production d'énergie équivalente s'élève à une vingtaine de GW. Environ 42 % des unités de gazéification installées dans le monde utilisent du charbon comme matière première[45]. Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge de charbon (soit sous forme de boue, soit à l'état solide) avec un oxydant, généralement, de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau, à une température de 1000 à 1500 °C. Les composés hydrocarbonés résultant réagissent alors avec l'eau selon la réaction suivante :

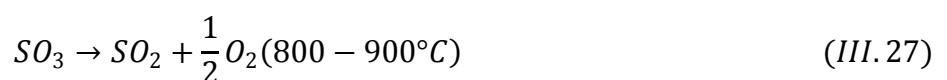
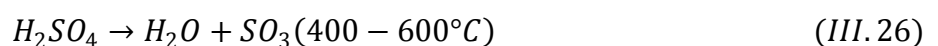


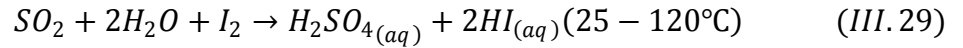
### III.1.4. PRODUCTION DE L'HYDROGENE A PARTIR DES CYCLES THERMOCHIMIQUES

Le processus est, à haute température, une série de réactions de combinaison avec l'eau de substances chimiques comme l'acide sulfurique et l'iode suivie de dissociations en produisant d'hydrogène et d'oxygène et fin de cycle la restitution des substances initiales. L'avantage de ce procédé est de décomposer l'eau à une température inférieure à celle de sa dissociation directe (vers 1 000 K au lieu de plus de 1 600 K)[69]. La réaction de base produisant de l'hydrogène et de l'oxygène est endothermique, elle est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées à leur état initial (pression et température) et sont, de plus, produits l'hydrogène et l'oxygène qui ne l'ont pas été au cours de la réaction de base.

#### III.1.4.1. Cycle iode-soufre

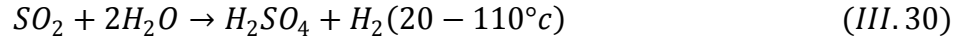
Ce procédé est basé sur la décomposition de deux acides à haute température, l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du SO<sub>2</sub> et l'acide iodhydrique (HI) qui produit de l'hydrogène et de l'iode. L'iode et le SO<sub>2</sub> réagissent à basse température en présence d'eau pour reformer ces deux acides (réaction de Bunsen) [70]:





### III.1.4.2. Cycle hybride Westinghouse

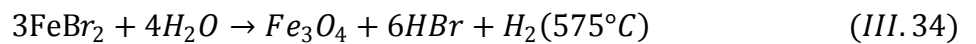
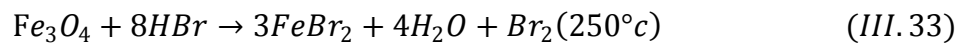
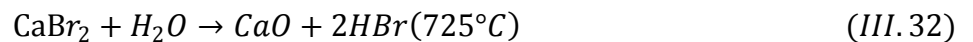
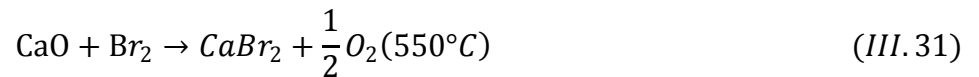
Ce procédé peut être considéré comme une variante du procédé iode-soufre dans laquelle les réactions (III.28) et (III.29) sont remplacées par l'électrolyse du dioxyde de soufre:



Il présente l'avantage de ne faire appel qu'à un seul élément intermédiaire, le soufre, qui est de plus très abondant. Les éventuels problèmes liés à la dérive de la composition chimique des flux de matière sont donc limités, à l'inverse des cycles faisant appel à plusieurs éléments. Les flux de matière sont de plus nettement moins importants [70].

### III.1.4.3. Cycle UT-3

Le cycle UT-3 est un cycle basé sur un couple de deux réactions chimiques. Les deux premières (III.31) et (III.32) produisent de l'acide bromhydrique avec un dégagement d'oxygène et les deux suivantes (III.33) et (III.34) consistent à réduire l'eau par un bromure avec libération d'hydrogène. Les réactions (III.32) et (III.34) sont endothermiques [70].



## III.2. STOCKAGE DE L'HYDROGENE

Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène est lié au fait qu'il soit le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique (89 g d' $H_2/m^3$  à 273 K). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts [71].



### III.2.1. STOCKAGE SOUS PRESSION

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est aujourd'hui stocké sous des pressions de 200 à 700 bars. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ( $\approx 10\%$  de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à de grands réservoirs de 10 000 L. Les réservoirs doivent être conçus avec un métal résistant à la corrosion et aux contraintes mécaniques. A une température de 293 K, la densité de l'hydrogène à l'état gazeux, une pression et le volume occupé dans le tableau suivant :

Densité de l'hydrogène à l'état gazeux	Pression	Volume occupé
0,0827 kg/m <sup>3</sup>	1 bar	12091 L
14,49 kg/m <sup>3</sup>	200 bars	69 L
23,66 kg/m <sup>3</sup>	350 bars	42 L
38,60 kg/m <sup>3</sup>	700 bars	25,75 L

Tableau III-1 : la densité de l'hydrogène à l'état gazeux avec la pression et le volume occupé.

L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. Dans le même temps, cette technique présente des inconvénients comme : la faible densité volumétrique et la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées. Enfin la technologie de tous les auxiliaires (les vannes, les capteurs, les détendeurs,...) doit être adaptée à ces hautes pressions.

Notons toutefois que c'est ce mode de stockage qui est utilisé actuellement pour la plupart des démonstrations grand public[71].

### III.2.2. STOCKAGE LIQUIDE

Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K (-253°C). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications spatiales ou de stockage stationnaire (hôpital, station-service). La capacité volumique est certes importante mais la très

faible température reste le problème majeur de cette technologie. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée.

Cette technologie se prête plus au stockage stationnaire pour lequel de grands moyens d'isolation thermique peuvent être mis en œuvre. En revanche, dans le cas des applications mobiles où l'isolation thermique est limitée, le réchauffement du réservoir conduit à l'évaporation de l'hydrogène qui doit alors être libéré afin de limiter la pression interne dans le réservoir. L'utilisation d'un véhicule hybride (essence/hydrogène) permet alors d'aller faire le plein d'hydrogène pour un long trajet[72].

### III.2.3. STOCKAGE SOUS FORME D'HYDRURES

Le stockage sous forme solide de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Certains composés, plus connus sous le nom d'hydrures, sont capables de l'absorber de façon réversible. Il existe aussi des substances carbonées susceptibles d'adsorber, donc de fixer en surface, l'hydrogène. Des sauts technologiques sont espérés dans ce domaine.

Le terme hydrure couvre une grande variété de matériaux qui peuvent être décrits comme des composés contenant des liaisons métal-hydrogène. Les hydrures peuvent être divisés en trois groupes, selon la nature de la liaison métal-hydrogène: ionique, covalente et métallique. Cette nature dépendra de la position de l'élément hôte dans la classification périodique. Les alcalins et les alcalino-terreux forment des hydrures à liaison ionique possédant des liaisons très électro-polaires qui contribuent à les rendre denses et très stables. Les métaux à droite du groupe VIII forment des hydrures à liaison covalente et donc peu électro-polaires, peu stables et peu denses.

Des métaux tels que le magnésium peuvent former des hydrures avec deux types de liaison: covalente et ionique. Les métaux de transition forment des hydrures à liaison métallique. Ces hydrures ont fait l'objet de très nombreux travaux dans le cadre du stockage de l'hydrogène, car ce sont les seuls à être réversibles.

L'hydruration et la déhydruration de la plupart des métaux se font selon une réaction directe entre le métal et l'hydrogène[73]:



Le stockage sous forme d'hydruure présente deux avantages principaux: la sûreté puisque les pressions mises en œuvre peuvent être faibles (souvent inférieures à la pression atmosphérique) et la compacité puisque les hydrures métalliques possèdent des capacités volumiques d'absorption élevées. A titre d'exemple, 100 g de palladium (soit 8,3 cm<sup>3</sup>) permettent de stocker l'équivalent d'un réservoir contenant 7L d'hydrogène rempli à la pression atmosphérique.

L'inconvénient majeur de ce type de stockage est la faible capacité massique d'absorption pour la plupart des hydrures. Celle-ci est généralement comprise entre 0,5 et 2 % ce qui est loin des 6 % requis pour les applications automobiles. De plus, le coût des hydrures est trop élevé.

## CONCLUSION

Le dihydrogène présente des atouts majeurs qui lui assurent un bel avenir en tant que vecteur énergétique intermédiaire.

- ✓ Ses applications recouvrent un large éventail des besoins énergétiques humains, il est utilisable dans le domaine des transports, des applications stationnaires et portables,
- ✓ Son rendement énergétique élevé.
- ✓ Est un vecteur énergétique propre si sa production s'opère à partir d'une énergie non polluante comme l'énergie photovoltaïque.
- ✓ Son utilisation est dangereuse car il s'agit d'un gaz explosif.
- ✓ Son emploi nécessite des conditions matérielles rigoureuses au niveau de son stockage et des conduits car ce gaz est très pénétrant.

*Chapitre IV :*

*Utilisation de*

*l'hydrogène pour la*

*production de*

*l'énergie électrique*

*verte*

## **INTRODUCTION**

L'hydrogène par sa combustion très énergétique, en masse plus de deux fois celle du gaz naturel, est un combustible de choix utilisable pour fournir de la chaleur et de l'énergie mécanique sans autre résidu que de l'eau. Mais il peut aussi, par réaction électrochimique par électrolyse de l'eau, se combiner à l'oxygène pour produire de l'électricité, de la chaleur et de l'eau.

Cet hydrogène peut être stocké aussi longtemps que nécessaire et le moment venu être brûlé pour produire de la chaleur ou bien transformé en électricité dans une pile à combustible, que ce soit pour un usage stationnaire (habitat, industrie, etc.) ou à bord d'un véhicule électrique ou à moteur thermique. Sachant que dans les deux cas, combustion directe ou pile à combustible, le rejet n'est que de l'eau, il y a bien respect du critère essentiel des énergies renouvelables : ne pas polluer ni émettre de gaz à effet de serre.

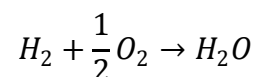
## IV.1. CONVERSION ENERGETIQUE DE L'HYDROGENE

### IV.1.1. MOTEURS THERMIQUES A HYDROGENE

On entend par moteurs thermiques les moteurs à combustion interne (dits communément « à explosion ») qui, suivant le cycle de Beau de Rochas-Otto ou celui de Diesel, fonctionnent à partir de la combustion d'essence, de gazole ou encore de gaz de houille, de gaz naturel voire de distillats issus de fermentations de matières organiques. Tous ces moteurs à base d'une combustion sont convertibles à l'hydrogène. Des précautions sont à prendre pour éviter un retour de flamme vers le collecteur d'admission. La perte au niveau de la puissance est de 20 à 25 % par rapport à un moteur à essence de même cylindrée, mais le rendement est équivalent. Il y a de plus nécessité de choisir des matériaux adaptés à l'hydrogène (corrosion, lubrification). De tels moteurs n'émettent pas de CO<sub>2</sub> mais quelques oxydes d'azote, ils sont bien adaptés à des véhicules hybrides essence-hydrogène comme le sont les prototypes bicarburants construits depuis 1979 par le constructeur allemand BMW qui depuis a perfectionné ses moteurs par une technique d'injection directe à haute pression de l'hydrogène[74].

### IV.1.2. PILES A COMBUSTIBLE

Il existe un mode de combinaison de l'hydrogène à l'oxygène :



qui est une combustion électrochimique contrôlée produisant de l'eau, de la chaleur et, ce qui est le plus intéressant, de l'électricité correspondant aux électrons libérés par la formation des ions hydrogène (H<sup>+</sup>) et hydroxyle (OH<sup>-</sup>) dont l'eau est constituée. Le dispositif, qui permet cette réaction, est la pile à combustible comportant essentiellement un électrolyte, milieu conducteur ionique acide ou basique, séparant une anode alimentée en hydrogène et une cathode alimentée en oxygène. Le principe de la pile à combustible est donc l'inverse de celui de l'électrolyse qui par le passage d'un courant électrique dans de l'eau produit de l'hydrogène et de l'oxygène[74].

#### IV.1.2.1. Bilan des polarisations

La tension réelle aux bornes d'une pile à combustible est la résultante des différentes polarisations [59]:

$$E = E^0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (IV. 1)$$

Dans le cas où l'eau liquide serait le produit de la PEMFC l'expression de l'équation de Nernst ( $E^0$ ) arrangé avec un calcul numérique se présente comme suit[75]:

$$E^0 = E_{Nernst} = 1.229 - 0.85T^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[ \ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (IV.2)$$

où T est la température opératoire absolue de la pile (K),  $P_{H_2}^*$  et  $P_{O_2}^*$  sont les pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène (atm).

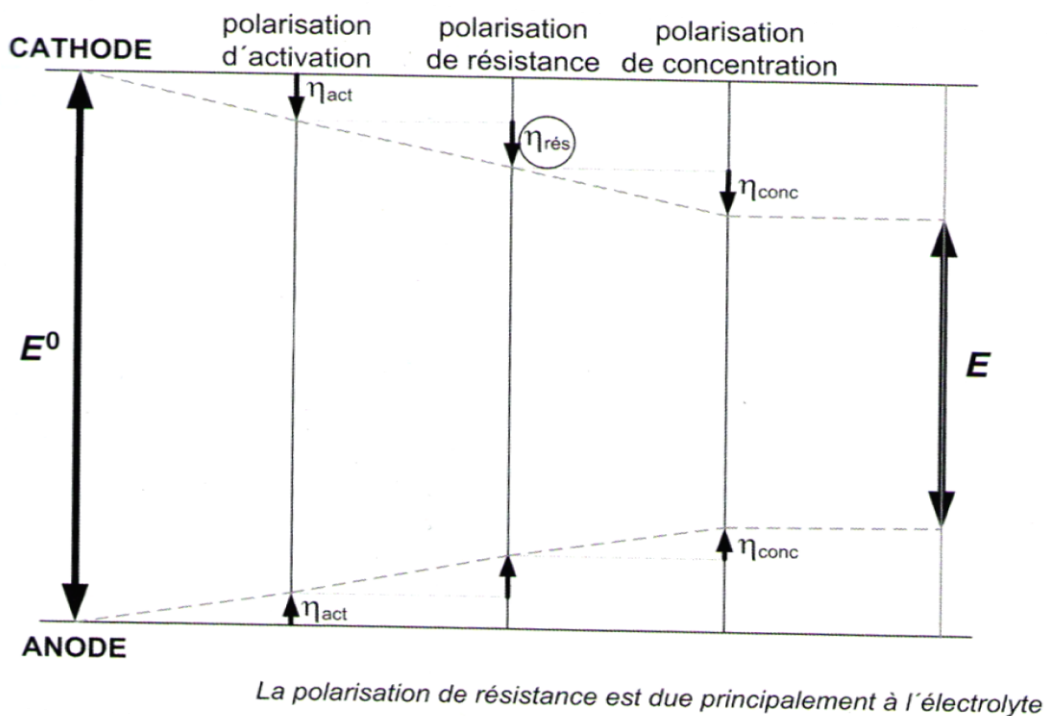


Figure IV-1 : Effet des différentes polarisations[59].

Lorsqu'un courant circule dans le circuit extérieur, le potentiel de la pile est plus faible que le potentiel théorique. Ceci est dû à différentes chutes de tension (figure IV-2) : polarisation d'activation  $\eta_{act}$ , polarisation ohmique  $\eta_{ohm}$  et polarisation de concentration  $\eta_{conc}$ . Ces dernières existent au niveau des deux électrodes.



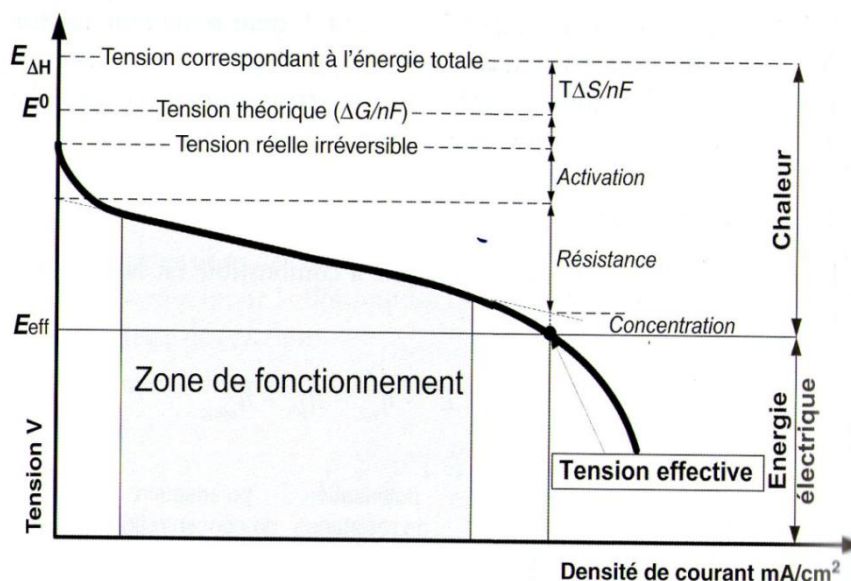


Figure IV-2 : Caractéristique tension-courant d'une pile PEM[59].

#### IV.1.2.1.1. Aux faibles densités de courant

La décroissance logarithmique du potentiel est déterminée principalement par la somme des surtensions à l'anode et à la cathode correspondant aux équations de Butler-Volmer et par la cinétique lente de transfert de charge dans les zones actives, c'est-à-dire dans les zones de réactions électrochimiques dont une contre réaction est présente sur les surfaces des électrodes poreuses et aussi déterminée par d'autres processus activés, parmi lequel la réduction de l'oxygène est la plus lente. On peut améliorer ces pertes en augmentant la température.

L'expression simple proposée par J.C. Amphlett et al.[75] Pour toute la surtension d'activation est exprimée dans l'équation (IV.3).

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(I_{PAC}) \quad (IV.3)$$

Où  $I_{PAC}$  est le courant de fonctionnement de la pile (A) et  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  et  $\xi_4$  sont des coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de pile à combustible PEMFC dont leurs valeurs dans les équations empiriques sont données dans le tableau IV-1.  $C_{O_2}^*$  représente les

concentrations de l'oxygène ( $\text{mol/cm}^3$ ) dissout dans un film d'eau à l'interface de la membrane gaz/liquide sur la surface catalytique de la cathode, elle est exprimée en fonction de sa pression par la loi de Henry :

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{5.08 \cdot 10^6 \cdot e^{-\left(\frac{498}{T}\right)}} \quad (IV.4)$$

A des basses densités de courant, la forme de la courbe est principalement déterminée par la polarisation d'activation de la cathode. La cathode est généralement l'électrode qui limite la performance d'exécution de la pile à combustible PEMFC, car la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène est basse, elle est approximativement de l'ordre 5 à 6 fois inférieure à celle de la réaction au niveau de l'anode (Appleby et Foulkes, 1989).

Etant donné qu'on utilise de l'oxygène pur pour les travaux expérimentaux.

$$P_{O_2}^* = P_{cath} \cdot [1 - \chi_{H_2O}^{sat}] \quad (IV.5)$$

$P_{cath}$  est la pression de l'oxygène à la cathode,  $\chi_{H_2O}^{sat}$  la fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidifié et supposée  $\approx$  à 50 %, on obtient alors :

$$P_{O_2}^* = \frac{1}{2} \cdot P_{cath} \quad (IV.6)$$

A l'anode, on utilise de l'hydrogène pur, qui ne contient pas du monoxyde de carbone.

$$P_{H_2}^* = P_{anode} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \chi_{H_2O}^{sat}\right] \quad (IV.7)$$

$P_{anode}$  est la pression de l'hydrogène à l'anode, et  $\chi_{H_2O}^{sat} = 0.5$ , l'équation (IV.7) devient :

$$P_{H_2}^* = \frac{3}{4} \cdot P_{anode} \quad (IV.8)$$

#### **IV.1.2.1.2. Aux densités de courant moyennes**

On observe un phénomène établi par une décroissance de la tension de la pile presque linéaire avec augmentation du courant. Ce phénomène nommé polarisation ohmique, proportionnelle au courant, est liée aux résistances électroniques dans les plaques bipolaires, électrodes et connexions en série de l'assemblage et liée aussi aux résistances ioniques internes, diminuant la tension entre électrodes. Cette chute de tension se détermine principalement par la résistivité de la membrane polymère solide au transfert de protons, qui est supérieure à toutes les

autres. En effet, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande[75].

Ceci peut être exprimé par l'utilisation de la loi d'Ohm.

$$\eta_{ohm} = I_{PAC} \cdot (R_M + R_C) \quad (IV.9)$$

$R_C$  est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons,  $R_M$  est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A} \quad (IV.10)$$

Où  $l$  est l'épaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ ),  $r_M$  est la résistance spécifique de la membrane ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), obtenue par la relation suivante :

$$r_M = \frac{181.6 \left[ 1 + 0.03 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[ \lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634 - 3 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4.18 \left( \frac{T-303}{T} \right) \right]} \quad (IV.11)$$

Le terme  $\frac{181.6}{(\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634)}$  représente la résistance spécifique de la membrane ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) à  $I_{PAC} = 0$  et à une température de 30 °C ( $T = 303$  K). Le terme exponentiel au dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas à 30 °C.

$\lambda_{H_2O/SO_3^-}$  est la teneur en eau dans la membrane, admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22.  $A$  est la surface active de la pile ( $\text{cm}^2$ ).

En remplaçant les équations (IV.11) et (IV.10) dans l'équation (IV.9), l'expression de la polarisation ohmique devient :

$$\eta_{ohm} = \frac{I_{PAC}}{A} \left[ \frac{181.6 \left[ 1 + 0.03 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[ \lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634 - 3 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4.18 \left( \frac{T-303}{T} \right) \right]} \cdot l + A \cdot R_C \right] \quad (IV.12)$$

#### IV.1.2.1.3. Aux densités de courant élevées

Eventuellement, à des densités de courant élevées, c'est la cinétique de diffusion des gaz à travers les électrodes qui devient le facteur limitant due aux gradients de concentration des réactifs,

et puisque à partir d'une certaine quantité de courant demandée, l'alimentation en molécules d'oxygène ne peut plus suivre, et la tension chute rapidement. Donc on observe une décroissance proportionnelle à la densité de courant. Ces pertes sont données par la relation suivante[75]:

$$\eta_{con} = -B \left(1 - \frac{J}{J_{max}}\right) \quad (IV.13)$$

où B est une constante empirique qui dépend du type de pile et de son état de fonctionnement, J est la densité de courant du fonctionnement permanente ( $A/cm^2$ ),  $J_{max}$  est la densité de courant maximale.

#### IV.1.2.1.4. Potentiel réel global

On obtient le potentiel réel global de la pile à combustible PEMFC en remplaçant les équations (IV.2) (IV.3) (IV.12) et (IV.13) dans l'équation (IV.1) :

$$\begin{aligned} V_{PAC} = & 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3}(T - 298.15) + 4.308 \cdot 10^{-5}T \left[ \ln \left( \frac{3}{4} P_{anode} \right) + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{2} P_{cath} \right) \right] \\ & + \left[ 2.86 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-4} \ln(10) + 4.308 \cdot 10^{-5} \ln \left( \frac{\frac{3}{4} P_{anode}}{1.09 \cdot 10^6 \exp \left( \frac{77}{T} \right)} \right) \right] \cdot T \\ & + 7.6 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\frac{1}{2} P_{cath}}{5.08 \cdot 10^6 \cdot e^{-\left( \frac{498}{T} \right)}} \right) - 1.93 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \ln(I_{PAC}) \\ & - I_{PAC} \left[ 181.6 \frac{l}{A} \frac{\left[ 1 + 0.03 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[ \lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.0634 - 3 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4.18 \left( \frac{T-303}{T} \right) \right]} + R_c \right] \\ & + B \left( 1 - \frac{J}{J_{max}} \right) \end{aligned} \quad (IV.14)$$

Cette équation finale représente le comportement électrochimique statique de la pile à combustible[75].

#### **IV.1.2.2. Présentation des expressions empiriques de polarisation et de coefficients paramétriques d'un modèle électrochimique**

Il est indispensable de définir les coefficients paramétriques des expressions empiriques de polarisation suivantes :

$$E(I_{PAC}) = E^0(P, T) + \eta_{act}(P_{O_2}, T, I) + \eta_{ohm}(T, I) + \eta_{diff}(I)$$

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(I_{PAC})$$

$$\eta_{ohm} = -I_{PAC} \cdot R^{interne}$$

Auteur et Marque	Expression empirique de la polarisation : Coefficients paramétriques
<p><b>Mahmah(2004)</b></p> <p><b>PEMPower1-FuelCell</b>  <b>H-TEC</b>  A= 16 cm<sup>2</sup></p>	$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$ $\eta_{con} = -B \left( 1 - \frac{J}{J_{max}} \right)$ $\xi_1 = -1.053$ $\xi_2 = 0.00286 + 0.002(\ln A) + (4.3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$ $\xi_3 = 7.8 \cdot 10^{-5}$ $\xi_4 = -1.97 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV-1: Expressions progressives du modèle électrochimique de la PEMFC (Nafion 117)[75].

On a utilisé le modèle explicité précédemment représenté par l'équation (IV.14), avec les valeurs des coefficients paramétriques du tableau IV-1 et ont tracé la courbe caractéristique (Figure IV-3) qui représente la variation du potentiel réel global de la pile à combustible PEMFC en fonction de la densité de courant.

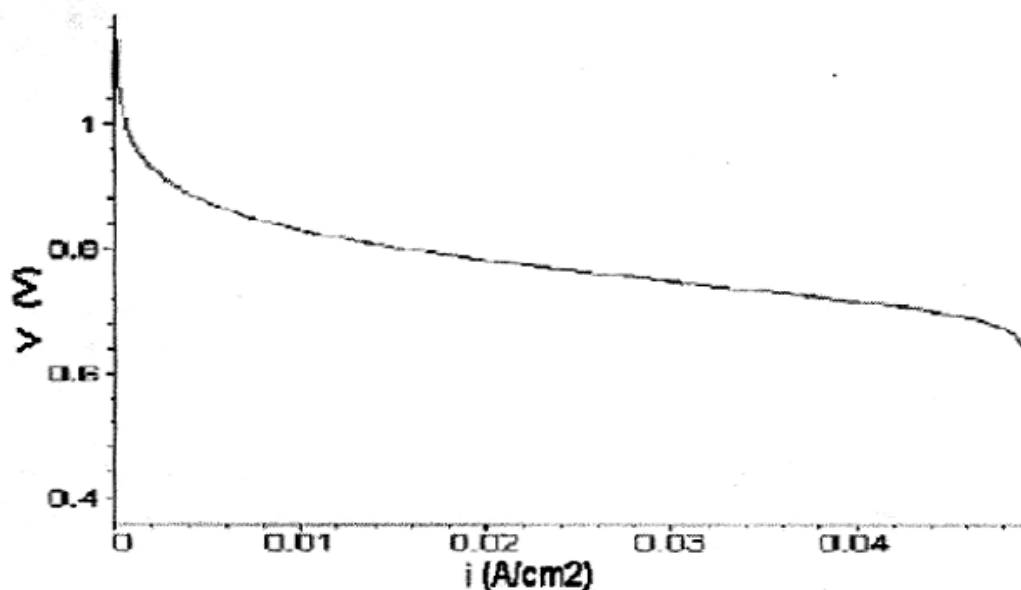


Figure IV-3 : Courbe caractéristique du modèle électrochimique[75].

## IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION

### IV.2.1. LOGICIEL COMSOL

Dans cette étude nous avons utilisé le code de calcul de structures Comsol multiphysics 4.2 qui est un logiciel de calcul mettant en œuvre la méthode des éléments finis afin de résoudre des modèles discrétisés. Il est généralement utilisé pour la résolution des équations aux dérivées partielles. COMSOL a été créée en 1986 à Stockholm en Suède et n'a cessé de grandir pour compter aujourd'hui des bureaux au Danemark, en Finlande, Norvège, Allemagne, France, au Royaume-Uni et deux aux États-Unis. Il s'agit d'un programme informatique qui permet de modéliser et de simuler.

### IV.2.2. MODELISATION LE PROBLEME PHYSIQUE



Figure IV-4.a : Prototypé de système solaire-hydrogène.

Les valeurs des paramètres du modèle électrochimique représentent dans le tableau IV-2 suivant :

Paramètre physique	Description	Valeur
A	Surface active de la PAC	4 cm <sup>2</sup>
L	Longueur de la cellule	0.02 m
H_ch	Hauteur de la Manche	10 <sup>-3</sup> m
W_ch	Largeur du chenal	0.009m
W_rib	Largeur de cote	0.011m
H_gdl	largeur GDL	0.0003
H_électrode	Epaisseur de l'électrode	5x10 <sup>-8</sup> m
H_membrane(l)	Epaisseur de la membrane	2.5x10 <sup>-4</sup> m

T	Température de la cellule	60°C
P_ref	La pression de référence	100000Pa
V_cell	La tension de cellule	0.9V

Tableau IV-2 : Les valeurs des paramètres du modèle électrochimiques

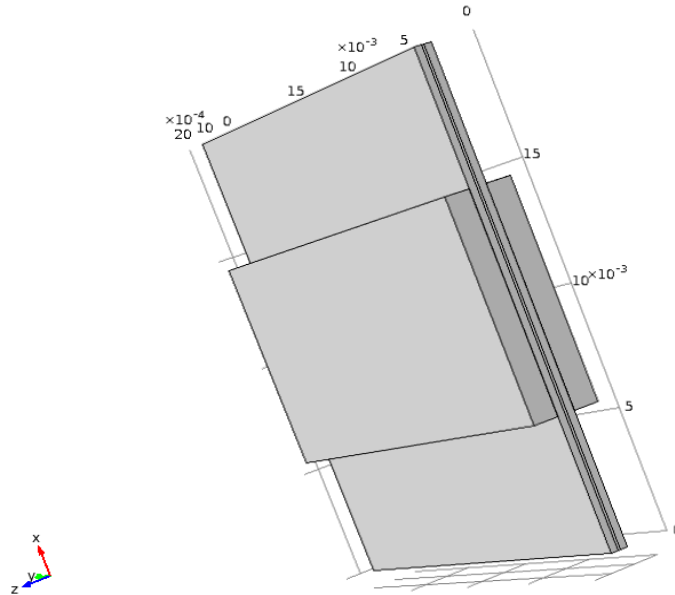


Figure IV-4.b : Géométrie d'une pile à combustible PEM.

#### IV.2.2.1. Courbe de caractéristique Tension-courant



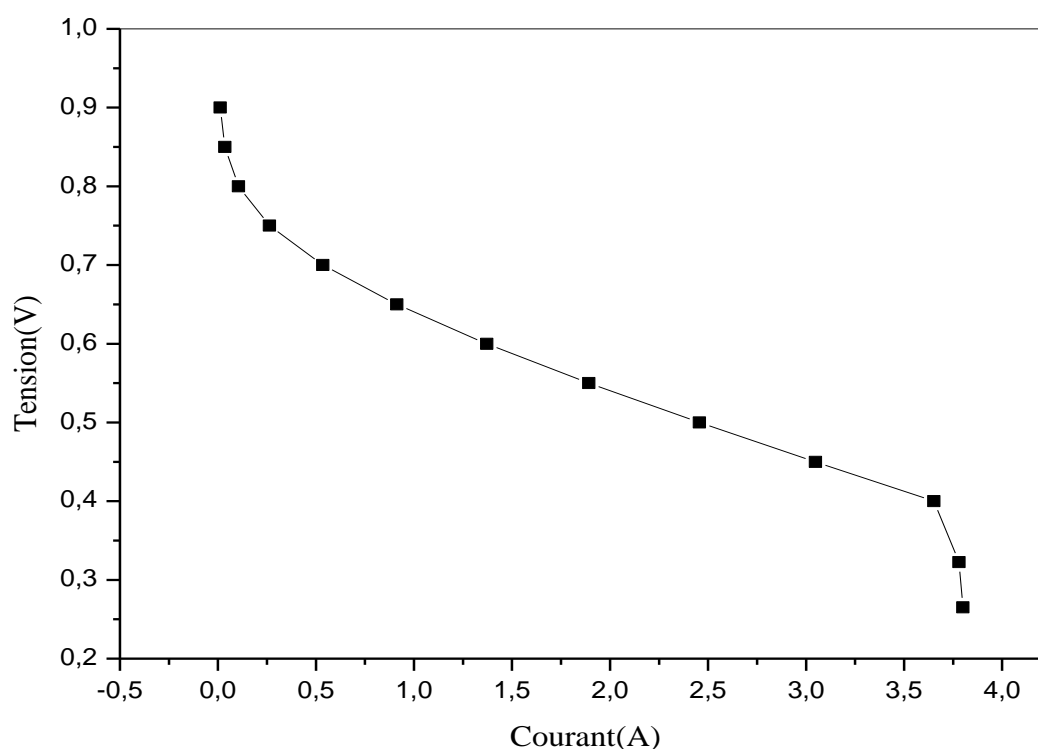


Figure IV-5 : Courbe de caractérisation tension-courant.

Nous remarquons que la tension de la pile est inversement proportionnelle à l'intensité.

Pour une valeur minimale de l'intensité qui est négligeable considérée égale à 0,0114A nous obtenons une valeur maximale de la tension à circuit ouvert de 0,9V. Pour une valeur maximale de l'intensité de 3,65204A nous obtenons une valeur minimale de la tension qui est de 0,4V.

Il est possible de distinguer trois zones dans cette courbe, correspondant chacune à un phénomène électrochimique prédominant.

- La première zone correspond au régime d'activation. Elle définit la vitesse de réaction ou de transfert d'électrons.
- La seconde zone correspond aux pertes ohmiques. Le comportement de la pile équivaut à celui d'une résistance dont la valeur correspond à la somme des résistances internes (ioniques et électriques). L'une des valeurs les plus importantes est celle de la membrane qui est directement affectée par le taux de son hydratation.

- La dernière zone est la zone de diffusion. Elle se situe dans la zone de fortes intensités qui nécessitent que les gaz soient acheminés plus vite qu'ils ne sont consommés. Mais le mécanisme diffusionnel (loi de Fick) à travers les électrodes n'autorise pas un débit suffisant. La chute brutale de la courbe de tension/courant indique que le flux maximal est atteint à l'une des électrodes. Les termes de régime de diffusion ou de courant limite de diffusion sont alors employés.

#### IV.2.2.2. Courbe de la puissance en fonction de l'intensité du courant

Il est indispensable de tracer la courbe de la puissance en fonction de l'intensité du courant pour connaître la capacité de la pile et ces conditions de fonctionnement optimale. L'obtention de cette courbe est possible sachant que la puissance est le résultat du produit de l'intensité du courant et de la tension de la pile. Cette courbe est représentée dans la figure IV-6.

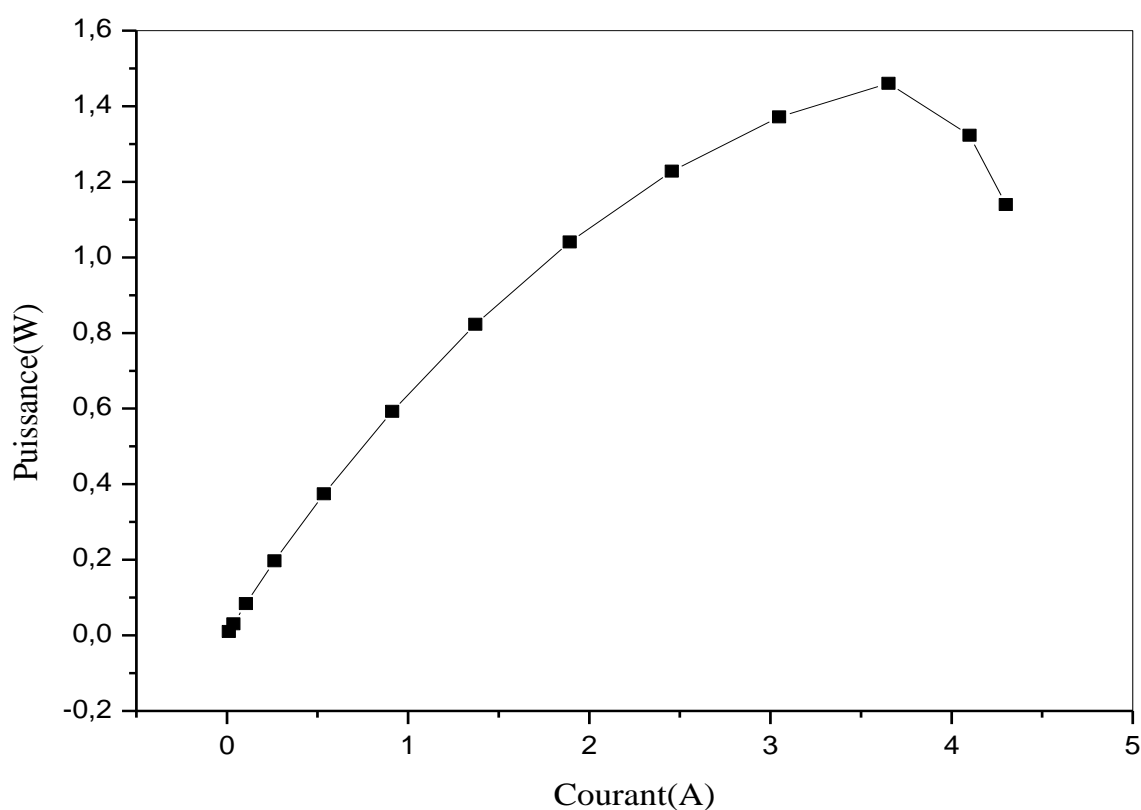


Figure IV-6 : Courbe de la puissance en fonction du courant.

### IV.2.2.3. Courbe du rendement électrique de la pile en fonction de l'intensité du courant

Les valeurs du rendement électrique sont obtenues par un calcul numérique à l'équation :

$\eta_{elec} = \frac{V}{E_{rev}}$  et connaissant la valeur théorique de la tension de l'eau produite à l'état liquide :

$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{n.F} = \frac{237.19 \times 10^3}{2 \times 96487} = 1.229V$ . Nous obtenons la courbe représentée sur la figure IV-7 :

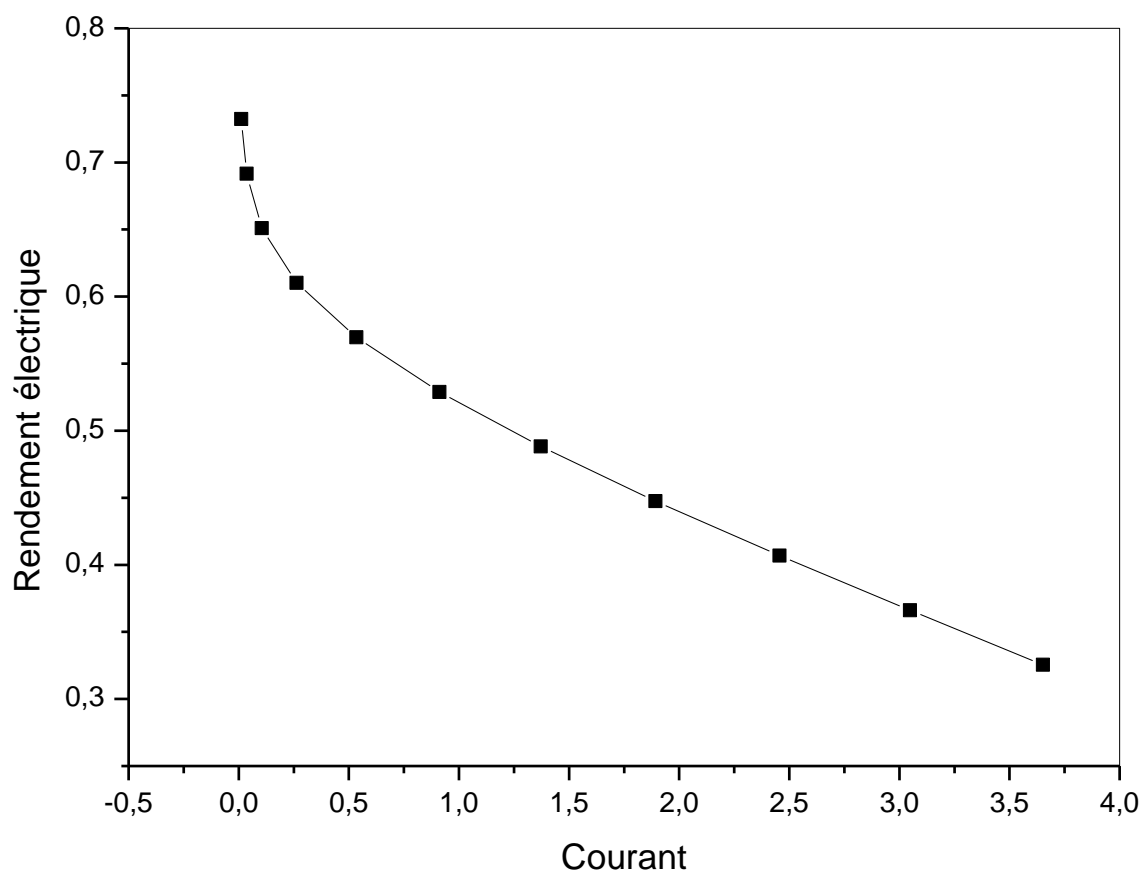


Figure IV-7 : Courbe de rendement électrique de la pile PEM en fonction du courant.

Nous remarquons que le rendement électrique est inversement proportionnel à l'intensité du courant.

Dans les intensités du courant basses (tension élevée), le rendement est meilleur en électricité. A l'inverse, plus l'intensité du courant est élevée, le rendement est diminué.

## CONCLUSION

- ✓ Les réactions électrochimiques au sein d'une pile à combustible impliquent le transfert de charges (ions, électrons) et ont lieu à la surface des électrodes, avec un courant produit proportionnel à cette surface (densité de courant).
- ✓ La tension réelle est la résultante des pertes de tension  $\eta$  associées aux phénomènes de polarisation :
  - Polarisation d'activation associée à l'énergie d'activation nécessaire pour démarrer la réaction (principalement à la cathode).
  - Polarisation de résistance due principalement à la résistance électrique de l'électrolyte.
  - Polarisation de concentration associée à la vitesse de transport des réactifs aux électrodes, à de fortes densités de courant, surtout à la cathode.
- ✓ Pour une pile à combustible, toute augmentation de la densité de courant est associée à une diminution de tension.



***Conclusion générale***

## **CONCLUSION GENERALE**

- ✓ Le gisement est énorme au monde.
- ✓ L'électricité photovoltaïque est produite au plus près de son lieu de consommation, de manière décentralisée, directement chez l'utilisateur.
- ✓ La durée de vie des panneaux photovoltaïques est très longue. Certains producteurs garantissent les panneaux solaires pour une durée de 25 ans.
- ✓ L'intermittence et le caractère aléatoire de l'énergie solaire nécessite de trouver des moyens de stockage efficaces et respectant l'environnement.
- ✓ L'hydrogène est un vecteur énergétique, stocké, utilisé comme carburant d'une pile à combustible est une solution définitive des problèmes causés par le stockage électrochimique, malgré son rendement relativement faible.
- ✓ La méthode de production d'hydrogène par électrolyse est environnementale et propre.
- ✓ Les réactions électrochimiques au sein d'une pile à combustible PEM impliquent le transfert de charges (ions, électrons) et ont lieu à la surface des électrodes, avec un courant produit proportionnel à cette surface (densité de courant).
- ✓ Pour une pile à combustible PEM, toute augmentation de la densité de courant est associée à une diminution de tension.



***Bibliographie***

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Flèche, D. Delagnes, Production d'énergie électrique: énergie solaire photovoltaïque, STI ELT, juin 07.
- [2] Alonso Corinne, Contribution à l'optimisation, la gestion et le traitement de l'énergie,mémoire d'habilitation à diriger les recherches, université Paul Sabatier Toulouse III, 2003.
- [3]Mounir SAHLI, Etude de la production de l'hydrogène par électrolyse et pile à combustible,thèse de magister, Université Mentouri de Constantine, 17/10/2010.
- [4] Ivan Gilet, Relever le déficit de l'énergie : une impérieuse nécessité, université de Liege, Rev. Figerpo, N° 248, Mai-Juin 2003.
- [5] Photovoltaïcenergybaromètre, *Baromètreprepared by observerin the Scop of euroserverproject*, N° 160, pp 69-83, April 2004.
- [6] H. Ibrahim, A. Ilinca et J. Perrony, Systèmes de stockage d'énergie- Caractéristiques et comparaisons, université du Québec à Chicoutimi, janvier 2007.
- [7] Yves Jannot, Thermique solaire, S.L, Mars 2011.
- [8] Rayonnement solaire – Aspects géométriques et énergétiques, technique d'ingénieur, TBA2645.
- [9] Ludovic Protin, Stéphan Astier, Convertisseurs photovoltaïques, technique d'ingénieur, d3360, 10/08/1997.
- [10]Chebbah Bouzid, Étude d'un système de stockage d'énergie solaire photovoltaïque et estimation de la production d'hydrogène, thèse de master, université de Bordj Bou Arréridj, juin 2012.
- [11] MezianiFariza, Détermination du gisement solaire par traitement d'images MSG, thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou.
- [12] J. M. chassériaux, Conversion thermique du rayonnement solaire, Bordas Paris.1984
- [13]Maouedj Rachid, Application de l'énergie photovoltaïque au pompage hydrauliques sur les sites de Tlemcen et de Bouzareah,thèse de magister, université Tlemcen, Déc 2005.
- [14] SotehiOualid, Etude et analyse de l'influence de l'ecart de température (absorbeur – vitre) sur l'efficacité d'un capteur solaire, thèse de magister, université mentouri de constantine, 09/12/2007.
- [15] S. Mejdoube, Simulation et optimisation des paramètres phot solaire, thèse de magister, université de Tlemcen, 2001.



- [16] Chiba Younes, Etude de l'utilisation d'un bassin d'eau comme capteur solaire, thèse de magister, université Mentouri de Constantine, 20/12/2005.
- [17] B. Benyoucef, les énergies renouvelables, cours magister, 2002.
- [18] M. Capderou, Atlas Solaire de l'Algérie, modèles théoriques et expérimentaux, Vol.1, T1, Office des Publications Universitaires, Algérie, 1987.
- [19] Mohamed Ansoumane Camara, Modélisation du stockage de l'énergie photovoltaïque par super condensateurs, thèse de doctorat, université Paris Est Créteil, 4 juillet 2011.
- [20] Daguinet M, Les séchoirs solaires, théorie et pratique, Unisco, Paris, 1985.
- [21] Bessemoulin.P, Olivieri.J, Le rayonnement solaire et sa composante Ultraviolette, La Météorologie. 8ème série N° 31 (2000) p42-59.
- [22] Kreith. F, Kreider. J. Principles of solar engineering, HemispherePublishing Corporation, Washington ,1978.
- [23] C.Zidani ,F.Benyarou, Simulation de la position apparente du soleil et estimation des Energies Solaires incidentes sur un Capteur Plan pour la Ville de Tlemcen en Algérie,Rev.Energ.Ren, Vol.6, pp69-76,2003.
- [24] Bouzid Allal El Moubarek, Azizi Mohammed, Dimensionnement d'un système photovoltaïque pour l'alimentation d'une ferme Étude de l'onduleur triphasé lié à cette application, mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 23-06-2008.
- [25]- NichiporukOleksiy,Simulation, fabrication et analyse des cellules photovoltaïque à contacts arrières interdigités, thèse de doctorat, institue nationale des sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [26]BonneauxDéodat, David Lucien, Dumas Adrien, Germain Simon, étude des cellules photovoltaïques Olympiades de la physique, (2004).
- [27] Trahi Fatiha, Prédiction de l'irradiation solaire globale pour la région de TiziOuzou par les réseaux de neurones artificiels. Application pour le dimensionnement d'une installation photovoltaïque pour l'alimentation du laboratoire de recherche de LAMPA, thèse de magister, université Mouloud Mammeri de TiziOuzou, 2011.
- [28] Alain Ricaud,Convertisseurs photovoltaïques. Nov. 2007

- [29] Fatima ABDO, Croissance des couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïques, institue national des sciences appliqués de Lyon, 2007.
- [30] A. Labouret, P. Cumunel, J-P. Braun, B. Faraggi, Cellules solaires : Les bases de l'énergie photovoltaïque, 5ème édition Dunod, Paris, 2010.
- [31] Malika MADANI, Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces, thèse de magister, université Abou-BakrBelkaid de Tlemcen, 2006.
- [32] D.K. Mohamed, A. Midoun et F. Safia, La Recherche du Point Optimum de Fonctionnement d'un Générateur Photovoltaïque en Utilisant les Réseaux NEURO FLOUS, Rev. Energ. Ren. : Chemss 2000, pp. 39-44.
- [33] PETIBON Stéphane, Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques, thèse de doctorat, université Toulouse III, 20 Janvier 2009.
- [34] Corinne Alonso, Contribution à l'optimisation, la gestion et le traitement de l'énergie ,université Paul Sabatier – Toulouse III, Décembre 2003.
- [35] DibWassila.Modélisation des structures photovoltaïques : aspects fondamentaux et appliqués, thèse de doctorat, université Abou-BakrBelkaid de Tlemcen, 19/12/2010.
- [36] Le baromètre du photovoltaïque. Systèmes solaires n°154, (2003), pp. 41%52.
- [37] BenMachiche Samira, Etude des paramètres limitant le rendement d'une photopile à base d'une structure MIS, thèse de magister, université Hadj Lakhdar de Batna, 2009.
- [38] B.VonRoedern, Status of Amorphous and CrystallineThin-Film SiliconSolarCellActivities, Proc. Of the NCPV and Solar Program Review Meeting 2003, pp. 552-555.
- [39] Ohyama H., Aramoto T., Kumazawa S., and al: 16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells, Proc. of the 26th IEEE PhotovoltaicSpecialistsConf., 1997, Anaheim, CA, USA, pp. 343-346.
- [40] Contreras M.A., Egaas B., Ramanathan K., and al: Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells, Progress in Photovoltaics, 1999, vol. 7, pp. 311-316.
- [41] Loïc Bailly, Cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface, thèse de doctorat, université Bordeaux I, 03 septembre 2010.

- [42] FairouzKendouli, Etat de l'art et modélisation des microcentrales, thèse de magister, université Mentouri de Constantine, 2007.
- [43] Walid Mabrouk, Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons, thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 10 Mars 2012.
- [44] Daniel Desmettre, Florence Mattera, Petit memento sur les batteries à usage solaire, CEA-GENEC, Avril 1998.
- [45] Julien Labbé, L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, thèse de doctorat, école des mines de PARIS, 2006.
- [46] Alain Ricaud, Modules et systèmes photovoltaïques, Sept 2008.
- [47] Pierre MAYÉ, Générateurs électrochimiques, édition DUNOD, PARIS, 2010.
- [48] AkassewaTchapo SINGO, Système d'alimentation photovoltaïque avec stockage hybride pour l'habitat énergétiquement autonome, thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Nancy-I, 3 février 2010.
- [49] B. Cook, An introduction to fuel cells and hydrogen technology, Engineering Science and Education Journal, vol. 11, no 6, pp. 205-216, 2002.
- [50] J. M. Corrêa, F.A. Farret, L.N. Canha, M. Godoy Simões, An electrochemical based fuel cell model suitable for electrical engineering automation approach, IEEE, Transaction on Industrial Electronics, vol. 51, no 5, pp. 1103-1112, 2004.
- [51] G. Rami, Contrôle de tension auto adaptif pour des productions décentralisées d'énergie connectées au réseau électrique de distribution, thèse de doctorat L'INP Grenoble, Novembre 2006.
- [52] M. Belatel, F.Z. Aissous et F. Ferhat, Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte, Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°1 (2012) 13 – 28.
- [53] A. M. Zainoodin, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 4606- 4621.
- [54] C. Bernay, M. Marchand, M. Cassir, Journal of Power Sources, 108 (2002) 129-152.
- [55] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained. Second Edition, ISBN 0-470-84857-X, 2003.
- [56] Amel Lachichi, Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant - Application aux convertisseurs pour pile à combustible, thèse de doctorat, université de Franche Comte, 24 novembre 2005.

- [57] Renaud Signoret, Conception et analyse du fonctionnement en charge nominale et partielle d'un groupe moto-compresseur pour pile à combustible, thèse de doctorat en mécanique, Sous la direction de Robert Rey, Soutenue en 2003. à Paris 6.
- [58] Document de L'association française du dihydrogène (AFH2), Les piles à combustible, Mémento de l'Hydrogène, FICHE 5.2.1
- [59] Méziane Boudellal, la pile à combustible, Edition DUNOD, juin 2007.
- [60] K. Kordesch et G. Simader, Fuels Cells and Their Applications, ed VCH (1996).
- [61] Fuel Cell Handbook, (5<sup>ème</sup> édition), EG&G Services, Parson, Inc. Sciences Applications International Corporation (CD ROM).
- [62] Leonardo Mendoza Blanco, Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus, thèse de doctorat, université Paris 6, 17 Octobre 2003.
- [63] Messaoud Benamira, Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures, thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 27 novembre 2008.
- [64] Le soleil – de l'étoile à l'énergie domestique-, CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), ISSN 1637-5408, 2004.
- [65] Mémento sur l'énergie, CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), ISSN 1280-9039, édition 2008.
- [66] R. Rihani, R. Alloune, A. Bensmaili, F. Kaidi, M. Belhamel, Les nouvelles méthodes de production de l'hydrogène.
- [67] Nurcan MAMACA, Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'Électrolyseur de Type PEM, thèse de doctorat, université de Poitiers, 4 Novembre 2011.
- [68] Document de L'association française du dihydrogène (AFH2), Hydrogène, Mémento de l'Hydrogène.
- [69] Farida Darkrim Lamari, Pierre Malbrunot, Combustible hydrogène - production, technique d'ingénieur, BE 8 565, 10/04/2006.
- [70] Damien Gallet, Romain Grastien, La décomposition de l'eau par cycle thermo-chimique, Direction de l'énergie nucléaire, CLEFS CEA - N° 50/51 - HIVER 2004-2005.

[71] Liwu Huang, Élaboration, caractérisation et propriétés de stockage d'hydrogène électrochimique des alliages  $Mg_2 Ni_{1-x} Mn_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ ) et  $Mg_{2-x} Al_x Ni$  ( $x = 0, 0.25$ ) +5 wt.% MWCNTs préparés par mécanosynthèse, thèse de doctorat, université de technologie de Belfort-Montbéliard, 26 janvier 2012.

[72] Germain Gondor, Pour le stockage de l'hydrogène : analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir, thèse de doctorat, université de Franche Comté, 16 octobre 2008.

[73] Le stockage embarqué de l'hydrogène, ÉPREUVE COMMUNE DE TIPE 2006 - Partie D.

[74] Farida Darkrim-Lamari, Pierre Malbrunot, Combustible hydrogène – Utilisation, technique d'ingénieur, be8566, 10/07/2006.

[75] F. Amrouche, B. Mahmah, M. Belhamel, H. Benmoussa, Modélisation d'une pile à combustible PEMFC alimentée directement en hydrogène-oxygène et validation expérimentale, *Revue des Energies Renouvelables* Vol.8 (2005) 109 – 121.