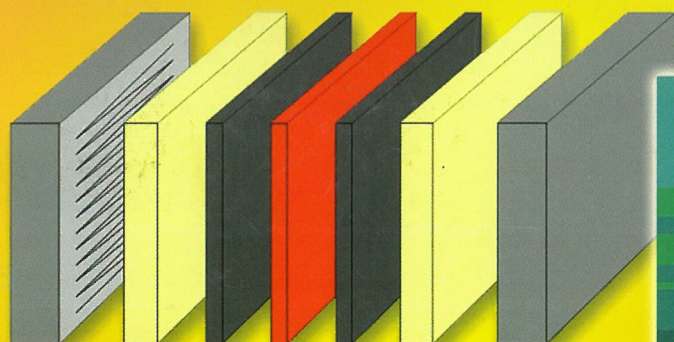
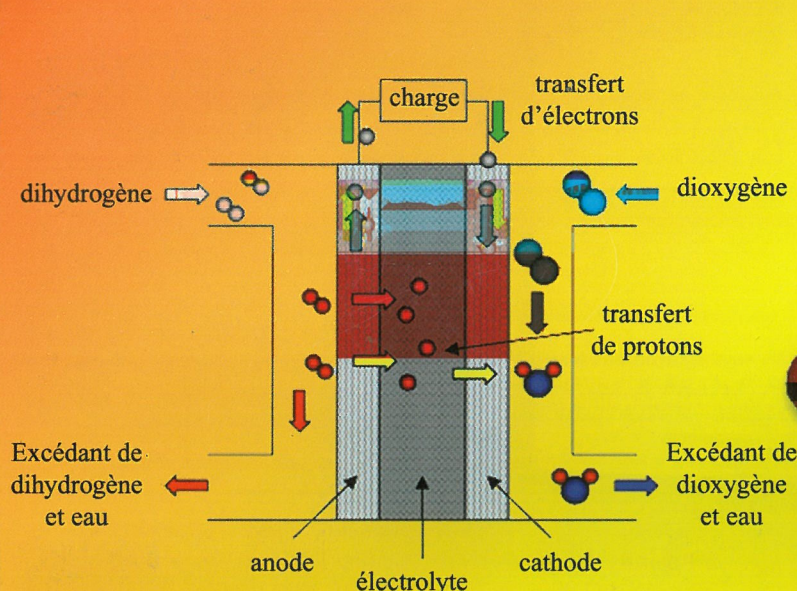
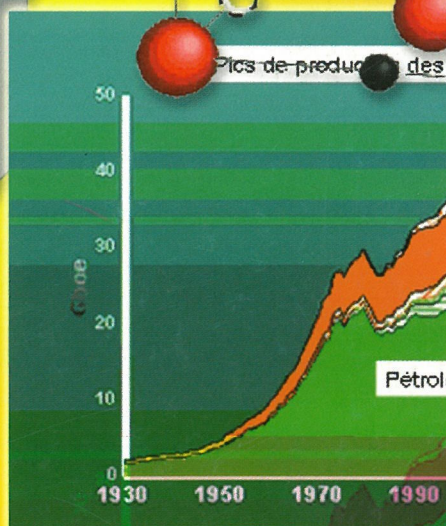
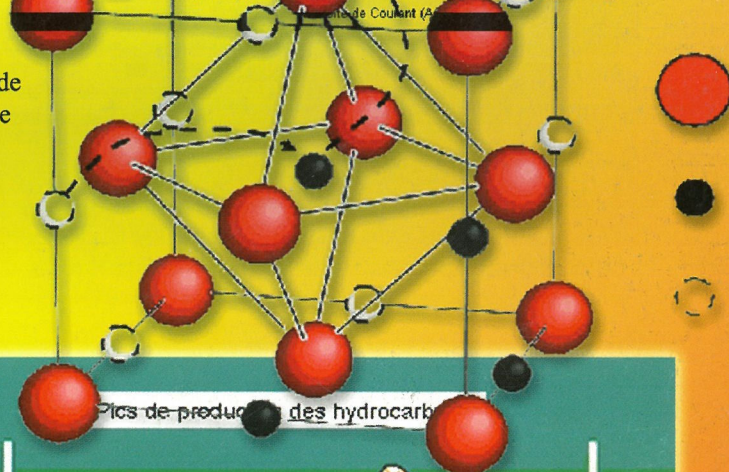
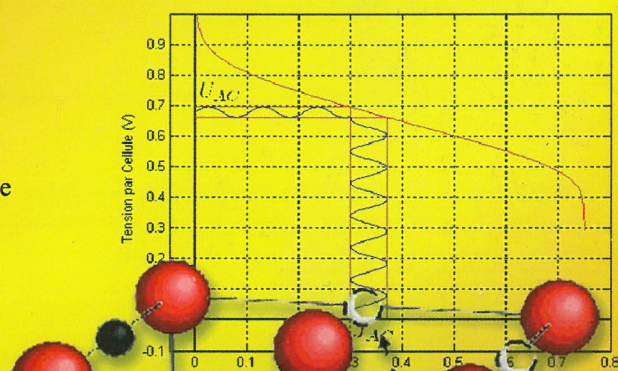




- Membrane
- Electrodes
- Couches de diffusion
- Plaques bipolaires



**Piles
à
combustible
(suite)**

Publication trimestrielle du Cercle Thématique 13.01 de la SEE

ENSEIGNER L'ELECTROTECHNIQUE ET L'ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE



Société de l'Electricité, de l'Electronique
et des Technologies de l'Information
et de la Communication

N° 56 - Mars 2009



COLLECTION

LES MONOGRAPHIES SEE/CNRS ÉDITIONS



CNRS ÉDITIONS

*Sous la direction de Jean-Luc Leray, Jean-Claude Boudenot, Jacques Gautier***LA MICRO-NANOÉLECTRONIQUE - ENJEUX ET MUTATIONS**

Quel avenir pour la Micro-Nanoélectronique ? Quel futur industriel pour ce qu'on appelait naguère les hautes technologies ? À l'heure du triple choc, énergétique, financier et écologique, la France et l'Europe sauront-elles relever, dans ce domaine fondamental, les défis du XXI^{ème} siècle ? Faire face à la concurrence des pays émergents ? Inventer de nouvelles stratégies pour répondre aux besoins vitaux de nos sociétés que sont la santé, la sécurité, l'énergie ?

Voici, pour répondre à ces questions essentielles, un ouvrage de référence sur les mutations de la Micro-Nanoélectronique, le guide incontournable pour en comprendre l'évolution historique, économique, scientifique et industrielle.

Micro capteurs, circuits et microsystemes intégrés, 3D, électronique moléculaire, contrôle des ondes acoustiques, gestion de l'énergie, micro-horloges atomiques... Ou comment la technologie des composants, dans les prochaines décennies, va révolutionner notre quotidien ?

Un vaste panorama, une contribution majeure à l'histoire des technologies par les acteurs eux-mêmes.

**■ Entre science et vie sociétale : les éléments du futur**

Société de l'Electricité, de l'Electronique et des Technologies de l'Information et de la Communication, la SEE célèbre de ses cinq quarts de siècles passés au service du progrès scientifique et technique pour accompagner les grands enjeux sociétaux de son histoire.

Afin de conforter cet évènement, une collection de monographies scientifiques thématiques est éditée en partenariat entre la SEE et CNRS Editions. Il s'agit d'un travail collectif réalisé au sein des clubs techniques de la SEE, dont les premiers ouvrages introduisent qua-

tre grands domaines représentatifs du périmètre considéré :

- la sécurité globale,
- le traitement de l'information et l'ingénierie des systèmes complexes
- la microélectronique
- l'énergie.

Cette collection a pour ambition d'apporter un éclairage didactique sur l'évolution de thématiques scientifiques majeures pour notre société, d'en cerner les perspectives et les enjeux, et surtout de proposer des voies privilégiées pour leur développement.

Elle est conçue pour accompagner les réflexions de toute personne concernée par les futurs possibles.

BON DE COMMANDE

A retourner à la SEE - 17 rue de l'Amiral Hamelin - 75783 Paris cedex 16 - France - Fax : 33 (0)1 5690 3719

☐ Je commande la monographie : "La micro-nanoélectronique - Enjeux et mutations" pour la somme de 39 € TTC (valable en France) + participation aux frais de port : 5 €

Nom :
Prénom :
Adresse :
Code postal [] [] [] [] Ville :
Pays :
e-mail :

Je règle la somme de : €
par ☐ chèque à l'ordre de la SEE ☐ Prélèvement bancaire (Joindre un RIB)
☐ Carte bancaire (Visa, Eurocard/Mastercard, American Express)
N° Carte [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] []
Date de validité [] [] [] [] [] [] Date de souscription [] [] [] [] [] []

Date, signature et cachet :

☐ Je désire recevoir une facture au nom de mon employeur pour paiement à réception
Raison sociale et adresse :
Code postal [] [] [] [] Ville :
Pays : VAT :



SOCIÉTÉ de l'ELECTRICITE, de l'ELECTRONIQUE et des TECHNOLOGIES de l'INFORMATION et de la COMMUNICATION.

17, rue Hamelin, PARIS 75 783 CEDEX 16
Tel : 01 56 90 37 00 Fax : 01 56 90 37 19
site web : www.see.asso.fr

La Revue 3EI
publication trimestrielle
du **Cercle Thématique 13-01**
de la SEE

SEE, association reconnue d'utilité publique par le décret du 7 décembre 1886
Siret 785 393 232 00026, APE 731 Z, n° d'identification FR 44 785 393 232

3EI : Enseigner l'Électrotechnique et l'Électronique Industrielle

La Revue 3EI, Édition SEE, 17 rue Hamelin 75 783 PARIS CEDEX 16	Sommaire du n°56
Directeur de la publication Alain BRAVO Président de la SEE	Thème : Piles à combustible
Rédactrice en Chef Marie Michèle LE BIHAN	p. 2 Éditorial,
Adresser les propositions d'article à F. Boucher : revue3ei.art@voila.fr	p. 3 Publications, Informations,
Communication Micheline BERTAUX communication@see.asso.fr 01 56 90 37 17 publicité au rapport	p. 5 Piles à combustible type PEMFC bas coût S. DONET, E. BILLY, P. FUGIER, A. MORIN CEA/DRT/LITEN 38054 GRENOBLE
Abonnement (4 numéros par an) déc. 2008, mars, juin, sept. 2009. tarifs TTC : <u>Individuel :</u> France et CEE.....36 € Pays hors CEE.....46 € <u>Collectivités</u> France et CEE.....52 € Pays hors CEE.....65 €	p. 26 Modélisation d'une pile à combustible de type PEMFC intégrant les phénomènes de vieillissement. E. Laffly ¹ , M-C. Péra ¹ , D. Hissel ¹ , F. Lapicque ² ¹ Institut FEMTO-ST/ENISYS/FCLAB, CNRS, Université de FRANCHE-COMTÉ ² LSGC UPR 6811 CNRS, Université NANCY
Réalisation et impression Repro-Systèmes 23, rue de Verdun 77 181 Le Pin	p. 40 Matériaux pour le stockage chimique et réversible de l'hydrogène en vue des applications mobiles F. CUEVAS Equipe de Chimie Métallurgique de Terres Rares Institut de Chimie et des Matériaux PARIS-EST, UMR 7182, CNRS
Routage et Expédition Départ Presse ZI les Richardets 93 966 Noisy le Grand	Hors thème
Dépôt Légal : Mars 2009	p. 48 Des outils logiciels pour l'assistance au dimensionnement d'installations photovoltaïques. A. BRUGIER Enseignant de Génie Electrique Académie de VERSAILLES D. BERGERON Enseignant de Génie Electrique Académie de MONTPELLIER
Commission Paritaire 1212 G 78028 ISSN 1252-770X	p. 59 Transfert d'Énergie électrique Sans Fil N. HEMCHE, A. JAAFARI LTI- Université de Picardie Jules Verne 80000 AMIENS
	p. 66 Régulation de vitesse d'un micromoteur à courant continu sans capteur au moyen d'un microcontrôleur dsPIC programmé par une passerelle Matlab™/Simulink. J. SERRES ^{1,2} , S. VIOLLET ² , L. KERHUEL ² , N. FRANCESCHINI ² ¹ Lycée Madeleine Fourcade, 13420 GARDANNE ² Institut des Sciences du Mouvement, CNRS 13288 MARSEILLE
	Sciences et des techniques
	p. 75 Construire un mini radeau à moteur innovant avec des objets de récupération F. DAVID, A. BREL (étudiants) ; M. BUDINGER (professeur) INSA TOULOUSE

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente édition, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées.

Toutefois des copies peuvent être utilisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Droit de Copie, 20, rue des Grands Augustins, 75006 Paris, auquel la Revue 3EI a donné mandat pour la représenter auprès des utilisateurs. (loi du 11 mars 1957, art.40 et 41 et Code Pénal art. 425).

Nous conservons pour ce numéro le thème de **la pile à combustible**, déjà commencé dans le numéro de Décembre, thème que nous n'aurons pas complètement épuisé car nous envisageons de publier dans un numéro prochain un article sur un TP et le rappel de fondamentaux de thermodynamique nécessaires à l'étude de la pile à combustible.

Le thème du numéro de Juin sera **la cogénération**, et le numéro académique de Septembre nous fera découvrir les académies d'**Aix Marseille et Nice**

Notre stock d'articles hors thèmes commence à s'épuiser ; nous sommes certains que vous avez beaucoup d'idées pour le remplir à nouveau et nous comptons sur vous pour nous envoyer des articles pédagogiques : fiches de TP, TD, cours... Nous serions très intéressés par des articles présentant des études de systèmes avec une approche pluridisciplinaire.

La réforme du BTS Electrotechnique est lancée, les productions pour répondre au nouveau référentiel doivent être nombreuses, nous vous invitons à nous envoyer les vôtres afin d'alimenter les articles hors thème qui, rappelons le, occupent la moitié de la revue. Il est évident que des exemples d'expériences sur l'organisation de chantier sont vivement attendus par l'ensemble des collègues.

Pour que cette revue qui contribue à la transmission des connaissances puisse continuer de paraître, nous avons toujours besoin de votre aide. Nous comptons sur vous pour saisir toutes les occasions pour faire connaître et faire vivre notre revue. Une attention particulière doit être portée à l'information en direction des jeunes collègues que nous souhaiterions voir abonnés en plus grand nombre.

Nous serons heureux de recevoir vos articles que vous aurez déposés dans la boîte aux lettres dont l'adresse e-mail est revue3ei.art@voila.fr.

Vous pouvez également nous faire parvenir vos idées, vos réactions, vos suggestions à l'adresse e-mail revue3ei.cour@voila.fr

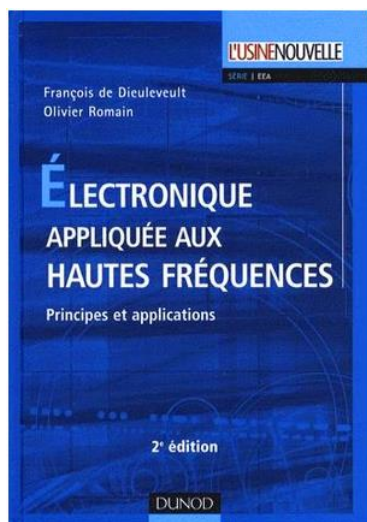
Bonne lecture.

Le Comité de Publication de la Revue3EI

La Revue 3EI**Comité de publication**

Hamid BEN AHMED
Jean BONAL
François BOUCHER
Jean FAUCHER
Gilles FELD
Jean-Philippe ILARY
Chérif LAROUCI
Marie Michèle LE BIHAN
Franck LE GALL
Pascal LOOS
Claude OBERLIN
Oviglio SALA
Jean-François SERGENT
Jean-Claude VANNIER
Pierre VIDAL

***Lire la revue 3EI c'est bien et même très bien,
Lire la revue 3EI en étant abonné c'est encore mieux !!!!***



Électronique appliquée aux hautes fréquences

François de Dieuleveult

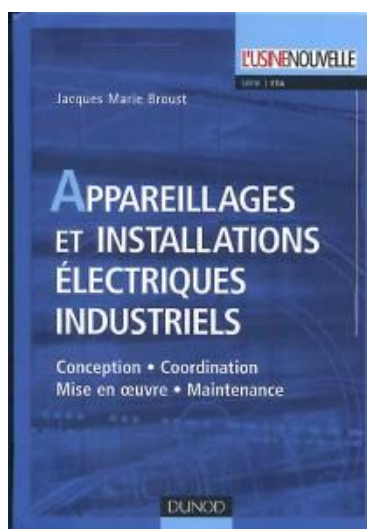
Olivier Romaain

Editions DUNOD

Alliant résultats fondamentaux et applications concrètes, les auteurs ont réuni ici l'essentiel des connaissances en électronique appliquée aux hautes fréquences : Définitions et règles de base en radiofréquence.

Modulations et démodulations analogiques et numériques. Structure et synoptique des émetteurs et des récepteurs. Description, limites et applications des composants passifs et actifs en radiofréquence. Boucle à verrouillage de phase. Adaptation d'impédance pour l'interconnexion des étages. Cette 2e édition apporte des compléments sur la mesure du point d'intermodulation d'ordre 3, les ondes radio et leur propagation, l'étalement de spectre, l'évolution des PLL et l'adaptation d'impédance très large bande.

Cet ouvrage de référence est l'outil de travail indispensable des ingénieurs et techniciens en électronique chargés notamment de l'étude, la conception, la mise en oeuvre ou la maintenance d'équipements de transmission, ainsi que des étudiants de l'enseignement supérieur.



Appareillages et installations électriques industriels

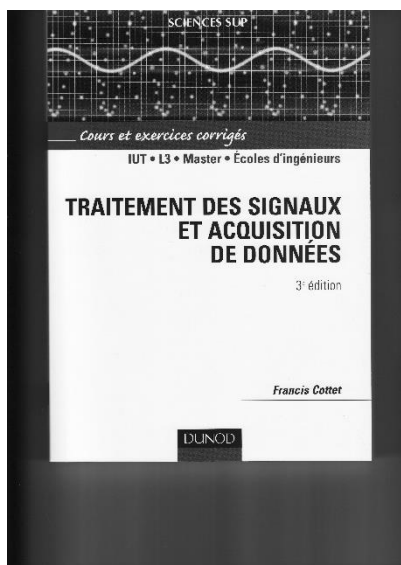
Conception, coordination, mise en oeuvre, maintenance

Jacques Marie Broust :

Editions DUNOD

Lors de la conception des installations électriques des bâtiments (industrie, grand tertiaire, public), la rédaction des cahiers des charges et la consultation des catalogues constructeurs ainsi que les opérations d'expertise nécessitent une connaissance précise des spécificités techniques et des modes de fonctionnement de chaque type de matériels, ainsi que leurs interactions. Cet ouvrage vous permet de définir, en fonction de la normalisation en vigueur, les conditions d'exploitation, de protection et d'entretien des appareillages, des installations et des tableaux électriques industriels :

- les domaines d'utilisation et éléments de technologie,
 - les fonctions élémentaires et caractéristiques,
 - la structure, les modes d'étude et de calculs, et la maintenance des ouvrages électriques (installations et tableaux).
- Il est l'outil de travail indispensable des rédacteurs des cahiers des charges des installations électriques, des concepteurs et bureaux d'études, des prescripteurs de matériels et responsables produits, des responsables de la mise en oeuvre, de la vérification et de la maintenance des équipements électriques.



Traitement des signaux et acquisition de données Cours et exercices corrigés

Francis COTTET

Editions DUNOD

Destiné aux étudiants de l'enseignement technique supérieur (STS, IUT, licence EEA, écoles d'ingénieurs...) et à tous les techniciens ou ingénieurs qui désirent développer une application de mesures, de tests ou de contrôle de procédé, cet ouvrage présente les bases du traitement des signaux et de l'acquisition des données, et expose les techniques de leur mise en oeuvre.

L'ouvrage s'organise en trois grandes parties

- le traitement des signaux analogiques,
- le traitement des signaux numériques,
- l'acquisition de données, où sont traités notamment le choix et la mise en oeuvre d'une chaîne de mesures, partie complémentaire et indispensable du traitement des signaux.

L'aspect théorique du signal a volontairement été limité au strict nécessaire pour la compréhension des modèles utilisés.

De nombreux exercices et problèmes complets sont résolus afin de comprendre plus aisément les différentes notions introduites. Les nombreux exemples de l'ouvrage sont illustrés grâce au logiciel d'instrumentation industriel LabVIEW par ailleurs présenté succinctement en annexe.



Les diodes électroluminescentes pour l'éclairage

Patrick MOTTIER

(Traité EGEM, série Electronique et microélectronique)

Editions Hermès Lavoisier

Les diodes électroluminescentes ont désormais quitté le seul domaine de la signalisation et abordent le domaine de l'éclairage. Le départ a été donné à la fin des années 80 avec l'invention de la diode bleue, longueur d'onde jusqu'alors manquante, qui ouvrait ainsi l'accès à la lumière blanche. Depuis, les progrès n'ont pas cessé visant à en augmenter les performances et notamment l'efficacité énergétique qui rivalise désormais avec celle des lampes fluorescentes, avec des objectifs bien plus ambitieux encore. Le premier chapitre rappelle les grands principes de l'éclairage à LEDs et en précise les enjeux et les défis. Les quatre chapitres suivants sont chacun consacrés à une étape clé de la fabrication des LEDs. Le chapitre 6 consacré à leur caractérisation photoélectrique fait logiquement suite aux précédents. S'éclairer par des LEDs impose toutefois un certain niveau de qualité chromatique, c'est le sujet du chapitre 7. Enfin, le chapitre 8 traite des OLEDs, ou LEDs organiques

Piles à combustible type PEMFC bas coût

Sébastien DONET, Emmanuel BILLY, Pascal FUGIER, Arnaud MORIN

CEA/DRT/LITEN

17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

Résumé : Imaginons un instant devoir respirer ce que nous infligeons à autrui, nos rejets quotidiens issus de nos véhicules thermiques. Vers quel choix nous orienterions-nous alors ? Probablement vers une pile à combustible car elle fonctionne avec comme vecteur énergétique l'hydrogène qui associé à l'air ambiant ne rejette que de l'eau comme seul « polluant ».

A ce jour, le verrou technologique permettant le développement à grande échelle des piles à combustible (PAC) de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) réside dans la diminution de son coût de fabrication. Dans le système PAC, le coût de la couche catalytique représente le 2^{ème} composant dans l'échelle du module dû à la présence d'un catalyseur en métal noble, le Platine. Actuellement, la répartition du platine dans la couche active représente un enjeu majeur car environ 75% du platine présent est inactif.

Pour atteindre cet objectif, nous travaillons sur trois axes de développement au CEA-Grenoble :

- réduire la teneur en catalyseur par des techniques de dépôt
- substituer une partie du platine par d'autres métaux moins onéreux (Co, V, Ni...)
- développer une technologie de synthèse qui puisse être extrapolée et transférée vers l'industrie avec des coûts optimisés : technologie MOCVD à injection liquide.

Les matériaux ainsi développés à l'institut LITEN du CEA Grenoble présentent des performances similaires aux références actuelles (1g/kW) avec une teneur en catalyseur diminuée d'un facteur trois (0,33g/kW) avec une limite technologique atteinte sur les supports actuels ce qui correspond à 50% du saut technologique à franchir (objectif : 0,1g/kW). Les orientations actuelles visent à modifier la structure du couple support/catalyseur afin d'accroître le taux de platine utilisable.

1. Contexte énergétique

Des efforts conséquents sont actuellement conduits à l'échelle internationale afin de pallier aux crises énergétiques successives qui se profilent en développant une filière de ressources énergétiques permettant le fonctionnement des piles à combustible. D'un point de vue économique, l'enjeu est de faire face aux besoins croissants en énergie avec la partie issue des énergies fossiles qui est vouée à disparaître (ex : peak oil entre 2010 et 2050 suivant les scénarios de la figure 1). D'un point de vue environnemental, la substitution des énergies génératrices de gaz à effet de serre permettra de répondre aux problématiques de réchauffement climatique tout en apportant une solution viable au développement durable.

Face à ces enjeux sociétaux, la pile à combustible possède une versatilité exceptionnelle dans le sens où la puissance électrique fournie peut être modulée dans une large gamme. Ainsi son utilisation est envisagée aussi bien pour des applications stationnaires (bâtiment) que

pour des applications automobiles (véhicules électriques, hybrides...) ainsi que pour tout autre équipement nécessitant une source d'énergie autonome (groupe électrogène, électronique...).

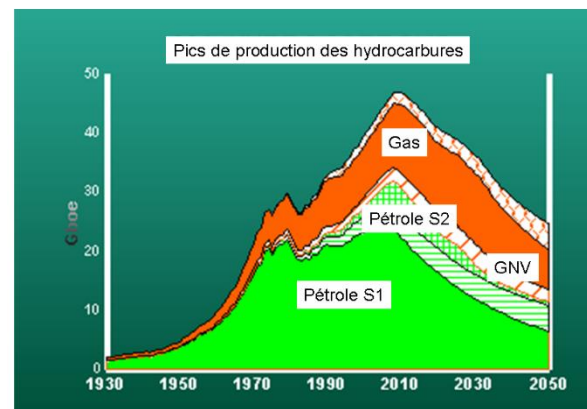


Figure 1 : Pic de production d'hydrocarbures

Ainsi, la vision purement économique du XX^{ème} siècle s'enrichit désormais de pratiques basées sur des valeurs éthiques et permet d'innover à bon escient afin de tirer un avantage concurrentiel des défis à venir.

2. Les piles de type PEMFC

2.1. Principe de fonctionnement

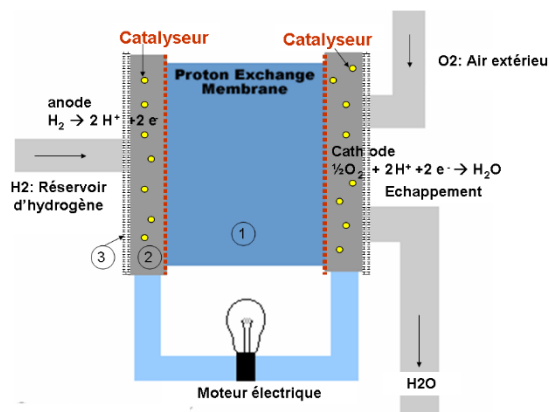


Figure 2 : Représentation d'une pile de type PEMFC

Le principe de fonctionnement d'une pile de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est représenté dans la figure 2. Le cœur de la pile est l'AME (Assemblage Membrane Electrode) qui est constituée :

- d'une membrane échangeuse de proton (électrolyte solide) : partie 1
- de deux couches actives (une anode et une cathode) : partie 2
- de deux couches de diffusion des gaz (GDL ou Gaz Diffusion Layer) : partie 3

Le principe d'une PEMFC est de convertir par électrochimie les combustibles et comburants pour générer un courant et une énergie thermique. En fonctionnement, un flux de protons H^+ traverse l'AME, ce qui signifie que la cellule baigne dans une atmosphère liquide acide ($PH \leq 1$).

La membrane permet une bonne conduction ionique des protons produits à l'anode via le passage de l'hydrogène sur les catalyseurs de platine (Pt) présents.

Les couches actives sont composées d'un ionomère conducteur de protons (Nafion), de pores et de catalyseur intimement liés. La production de protons s'effectue exclusivement en ces points triples qui définissent la surface électroactive. Dans notre étude C/Pt, les particules de platine (déposées par technique voie liquide ou sous vide) sont directement déposées sur

les GDL poreuses. Les GDL contenant du téflon sont ainsi très sensibles à la température. Le taux de chargement, la structure et la répartition des catalyseurs se fait par un pilotage précis de la technique de dépôt.

Actuellement, les meilleures couches actives contiennent chacune $0,4 \text{ mg/cm}^2$ de Pt dont 75 à 80% ne sont pas situé au point triple donc ne contribuent pas au fonctionnement de la pile.

2.2. Phénomènes limitants

Les divers phénomènes physico-chimiques mis en œuvre dans une PEMFC tels que le transport de matière et de chaleur, la percolation électronique et ionique peuvent présenter des facteurs limitant son bon fonctionnement.

On peut par exemple citer la couche de diffusion des gaz (GDL) qui permet la répartition homogène des gaz au sein de l'AME et l'accès au catalyseur. Elle peut suite à des cycles de fonctionnement engendrer une baisse des performances de pile voire se rompre.

En ce qui concerne les couches actives, les pores qu'elles contiennent peuvent se gorger d'eau réduisant le nombre de points triples accessibles par les gaz et augmentant également la résistance au transport des gaz. Ce phénomène peut conduire suite à une rétention excessive d'eau à un noyage de l'électrode et à un arrêt de la pile.

Citons également les phénomènes électrochimiques induits par une forte disparité entre les cinétiques de réaction bien plus rapides à l'anode qu'à la cathode avec création d'un gradient d'espèce au sein de l'AME.

Des phénomènes résistifs des plaques bipolaires, de la membrane, des couches actives, de la GDL ainsi que les résistances aux interfaces peuvent également diminuer les performances de la pile.

Mais le facteur le plus limitant dans une PEMFC reste celui de la gestion de l'eau au sein de l'AME. En effet, l'eau qui est formée à la cathode doit permettre de maintenir la membrane humide condition sine qua non pour assurer une bonne conductivité protonique. Par contre, l'excès d'eau doit être évacué afin d'éviter tout noyage de pile. Or, un phénomène de flux d'eau inverse (électro-osmose de l'anode à la cathode) conduit à un dessèchement de la membrane.

Actuellement, les développements visent à constituer un AME intégrant des matériaux pouvant fonctionner au-delà de 100°C afin d'éviter la formation d'eau liquide.

2.3. Verrous technologiques

Le verrou global limitant la diffusion des piles de type PEMFC reste celui du coût du système. Le coût actuel des systèmes PEM est réparti entre la pile et les auxiliaires et reste bien trop élevé par rapport aux objectifs fixés par le DOE [Doe04] ou l'AFH2 qui fixe le prix à 100 €/kW. Au niveau de la pile elle-même, même si les coûts de production des plaques bipolaires ou des membranes ne sont pas négligeables, il est possible d'envisager leur réduction pour une diffusion à grande échelle de production contrairement au platine, incontournable candidat des piles actuelles. De plus l'augmentation constante du prix de ce métal précieux (figure 3) en fait le poste le plus incriminé dans la limitation du déploiement de la filière. Le platine est l'élément le plus coûteux dans une pile PEMFC (47% de l'AME) et sa contribution ne va que s'accroître avec l'effet d'échelle par tension sur le marché de la ressource.

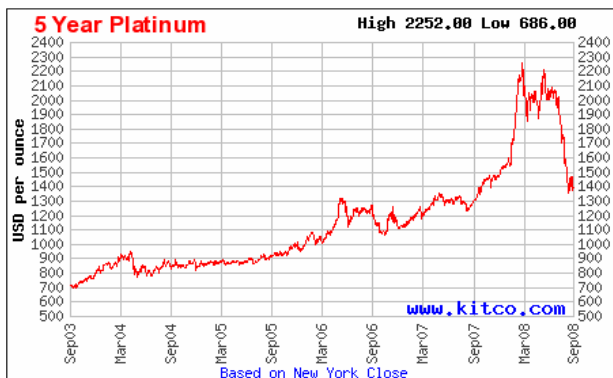


Figure 3 : Cours du platine de 2003 à 2008

Néanmoins, afin de lever ce verrou plusieurs voies sont explorées avec :

- une diminution de la quantité de platine
- une augmentation du nombre de points triples
- une substitution partielle par des poly-métalliques avec des effets de synergie recherchée.

En parallèle de ce verrou, des recherches sont conduites afin d'améliorer le fonctionnement des piles actuelle et visent :

- à développer des matériaux fonctionnant à haute température afin de s'affranchir de la gestion de l'eau
- à améliorer le vieillissement des piles par des matériaux plus adaptés, principalement aux interfaces.

2.4. Références actuelles

Aujourd'hui, les électrodes commerciales les plus performantes ont une surface électro active de 250 cm² pour 1cm² de surface géométrique (facteur de rugosité de 250) répartie sur une épaisseur de 15µm. Elles contiennent environ 0,4 mg/cm² de platine, ce qui donne une surface électro active massique de 65 m²/g. Actuellement, le platine est présent sous forme de particules sphériques dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres (2-6 nm) afin d'augmenter au maximum la surface catalytique pour un taux de chargement donné. Ces particules sont déposées sur un support carboné à forte porosité. Ce support possède une grande stabilité chimique et un coût faible. L'état de l'art des électrodes actuelles est donné dans la figure 4. Les électrodes commerciales sont réalisées par dépôt d'une suspension, contenant l'ionomère et le carbone platiné, appelé encre. Ce mélange conduit à une structure poreuse Pt/C après évaporation des solvants.

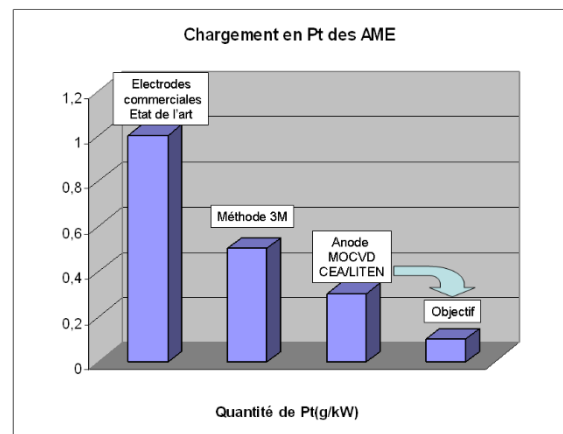


Figure 4 : Etat de l'art du taux de chargement en platine des piles actuelles

Un certain nombre de procédé d'élaboration sont mis en place afin d'optimiser le taux de chargement et la structure des électrodes. On distingue principalement deux voies : catalyseur supporté et catalyseur non supporté.

En ce qui concerne les catalyseurs supportés, la société 3M réalise des électrodes nanostructurées par dépôt de platine sur des trichites organiques non conducteurs électronique dont les dimensions sont de l'ordre de 30 à 50 nm avec une longueur de 1 µm [Debe03]. Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des électrodes de 0,4µm d'épaisseur à 0,15 mg/cm² de platine avec un facteur de rugosité de 15. Les trichites déposées sur un substrat sont catalysées avant d'être transférées sur la surface de la membrane. Les trichites, isolants électriques, restent dans les électrodes et la

conduction des électrons est assurée par le catalyseur. Il n'y a pas d'imprégnation de ionomère à la surface des catalyseurs afin de conserver la porosité de la couche (nombre de points triples). En conséquence, tout le platine n'est pas en contact avec le ionomère et n'est donc pas utilisé lors des réactions électrochimiques. La surface active massique avec cette méthode est de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur de 6 à 7 fois inférieure à des électrodes commerciales. L'avantage est un fort bon contrôle de la teneur en platine ($0,25 \text{ mg}/\text{cm}^2$) pour des performances similaires aux électrodes commerciales pressantant un chargement de $0,6 \text{ mg}/\text{cm}^2$. La méthode 3M permet ainsi d'atteindre $0,47 \text{ g}/\text{kW}$ de platine [Deb07].

En parallèle, de nombreux travaux portent sur l'utilisation de supports modifiés utilisant des nanotubes de carbone plutôt que des particules sphériques de carbone comme support de catalyseur [Wan07, Sha06]. L'avantage est qu'ils présentent une meilleure stabilité chimique que le carbone employé dans les électrodes commerciales et permettent d'avoir une nanostructure différente de celle obtenue avec des supports carbonés sphériques. Cette structure particulière permettrait de diminuer sensiblement la teneur en platine. Néanmoins, étant donné qu'il s'agit toujours de particules de catalyseur supportées, les couches actives présenteront des inconvénients similaires aux références actuelles.

Une idée originale est développée dans le cadre du projet INNOVAME et vise à améliorer l'utilisation du platine pour maîtriser la taille des particules tout en les localisant sur une épaisseur de quelques micromètres. Il a été ainsi possible d'augmenter la surface électroactive massique de $76 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un chargement de $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Cette méthode est adaptée à la fabrication d'une anode pour laquelle la quantité de platine nécessaire aux réactions électrochimiques est faible [Gas04].

En ce qui concerne les supports non supportés, citons l'équipe de Choi et al [Cho08] qui réalise la synthèse d'électrodes avec un catalyseur non supporté en employant des électrodes nanofils de platine. L'idée repose sur le fait d'utiliser des structures de catalyseur allongées plutôt que sphériques pour augmenter la surface électroactive massique. Toutefois, avec la méthode envisagée, le diamètre des nanofils de platine est de l'ordre de 50 nm , ce qui conduit encore à une surface massique de platine de $2 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur dix fois inférieure à la méthode 3M. Or, étant donné qu'il faut l'associer à un ionomère et créer de la porosité, la structure de l'électrode avec ces nanofils de silicium présentera les mêmes inconvénients que celle des couches actives commerciales actuelles.

3. Synthèse de catalyseurs par MOCVD

3.1. Principe

Le principe du procédé de dépôt MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) est de vaporiser un précurseur volatil du métal, à savoir un complexe organométallique, qui va venir se décomposer thermiquement sur le substrat pour former une couche continue (film) ou discontinue (particules de quelques nano à quelques microns). Un groupe de pompage est connecté à l'équipement et permet de réaliser des dépôts sous vide primaire.

Une représentation du système développé est donnée dans la figure 5.

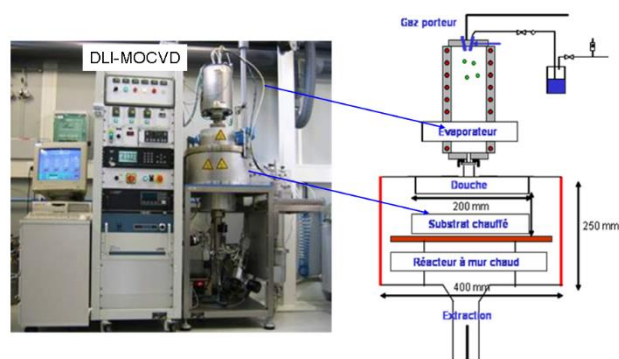


Figure 5 : Représentation du procédé de dépôt MOCVD

Les précurseurs sous forme de poudre sont dissous dans un solvant et transférés dans une fiole pressurisée à 2 bars d'azote reliée à un injecteur électromagnétique. L'injecteur à commande électrique et piloté par ordinateur pulvérise dans un évaporateur sous vide thermalisé des microlitres de solution qui sont instantanément évaporées. Les vapeurs du précurseur sont transportées jusqu'à la zone de dépôt (gradient thermique croissant) où la décomposition des précurseurs conduit à la croissance et/ou nucléation sur le support. Les précurseurs occupent un rôle primordial dans ce procédé et doivent posséder une très bonne volatilité et stabilité thermique ainsi qu'une décomposition propre avec une élimination des ligands dans une gamme restreinte de température. De plus, les températures d'évaporation et de décomposition du précurseur se doivent d'être suffisamment éloignées afin de contrôler la décomposition du précurseur grâce à un gradient thermique approprié. Le ligand une fois éliminé ne doit pas ralentir la formation du dépôt en s'adsorbant sur le film [Nix91]. En outre, un précurseur à synthèse rapide et rendement élevé permettrait de réduire le prix

du précurseur CVD, à condition qu'il soit manipulable dans les conditions normales : à pression atmosphérique, entre 15 et 40°C et stable pendant plusieurs semaines.

3.2. Précurseurs

Parmi les précurseurs répondant aux exigences de la technique MOCVD, on trouve la famille des organométalliques. On peut citer les acétylacétones ($R = CH_3$) ainsi que les tétraméthyl-heptadionates ou thd ($R = C(CH_3)_3$). Ce sont les familles de précurseurs volatils les plus employées pour le dépôt par CVD. D'autres molécules peuvent être également employées comme le cyclopentadienyl de Platine, très volatils mais extrêmement onéreux (pour exemple : 243 €/g pour le diméthyl(cyclooctadiène) de Platine contre 90 €/g pour l'acétylacétonate de Platine)

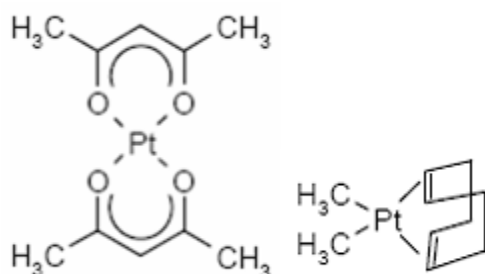


Figure 6 : Structures des précurseurs commerciaux : $Pt(acac)_2$ et $Pt(Me_2COD)$

Le précurseur $Pt(acac)_2$ est le premier précurseur utilisé dans la littérature [Ack05, Mar47, Ran73] et possède une structure plan carré. C'est un précurseur bon marché, peu sensible à l'air mais avec des liaisons Pt-O très stables (180 kJ.mol^{-1}), ce qui génère de nombreux groupements carbonés dans les dépôts de Pt [Hel85, Ran73] et laisse le Pt oxydé au degré +2.

Le précurseur $Pt(Me)_2cod$ est un très bon précurseur volatil qui peut être évaporé au alentour de 120°C et se décompose vers 250°C. Il est décrit par Hierso et al pour des dépôts en CVD lit fluidisé [Hie00, Hie98, Hier98]. Néanmoins, les analyses ATG (Analyses Thermogravimétriques) nous montrent que la masse de $Pt(Me_2(cod))$ décroît jusqu'à 76 % de la masse initiale. Cette valeur reste largement au dessus de la masse de platine initiale contenue dans le précurseur (58 %). Le précurseur $Pt(Me_2(cod))$ n'est donc pas très volatil et le solide résiduel contient au minimum 18 % d'impuretés non volatiles (groupements carbonés à liaison forte).

En effet, la perte de masse observée est attribuée conjointement à la volatilisation et à la décomposition (partielle ou totale) du précurseur suivi de l'évaporation

rapide des résidus organiques. On peut estimer que lors d'une décomposition « totale » du précurseur, c'est-à-dire avec élimination de tous les ligands organiques, ceux-ci sont volatilisés instantanément du fait de leur bonne volatilité. La perte de masse observée est donc liée directement à la cinétique de décomposition. Lors d'une décomposition « partielle », du carbone non volatil provenant des ligands peut subsister dans la masse de platine.

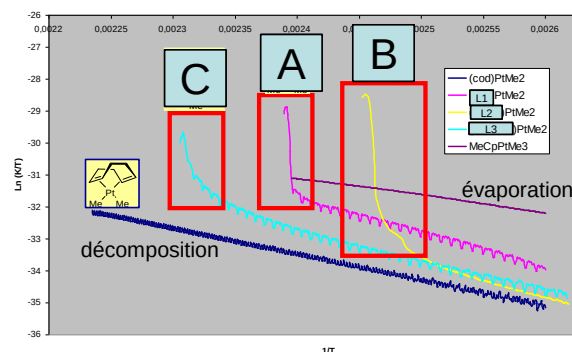


Figure 7 : Courbes d'Eyring-Polanyi obtenus avec différents précurseurs

Dans le cadre du projet INNOVAME, il a été mis au point un catalyseur spécifiquement adapté au requiem de l'application MOCVD à injection liquide. Ce précurseur, le Pt(54) du CNRS-LIMHP est synthétisé rapidement en une ou deux étapes avec un rendement de synthèse dépassant les 97%. Ce précurseur présente une volatilité et une stabilité similaire au $Pt(acac)_2$. Le Pt(54) est décliné en trois variantes A, B, C par greffage d'un groupement méthyle sur le ligand principal et ce afin d'en modifier les propriétés de volatilité et de décomposition.

La courbe d'Eyring-Polanyi de la figure 7 compare le précurseur $Pt(Me)_2cod$ avec les trois formulations du Pt(54). Le $Pt(Me)_2cod$ s'évapore sans se décomposer et suit une tendance quasi-linéaire. Par contre, les précurseurs de type Pt(54) présentent eux deux parties distinctes : une droite pour les basses températures puis un saut correspondant à une brutale augmentation de la vitesse au-delà d'une température de transition. L'existence de ces deux processus démontre un changement de mécanisme lié à l'apparition d'une nouvelle espèce. Nous pensons que le platine solide formé sert alors de catalyseur à la décomposition de nos précurseurs. La forme « bosselée » des courbes suggère également un processus hétérogène.

3.3. Paramètres process

Dans le procédé MOCVD, un certain nombre de paramètres procédés modifient les énergies d'activation ce qui conduit à favoriser soit le phénomène de croissance soit celui de la nucléation. Dans l'objectif de réaliser des nanoparticules à dispersion et taille contrôlées ($4\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$), l'influence de ces paramètres est réalisée sur les supports considérés, dans notre cas des GDL en carbone poreux. Parmi les paramètres critiques, on peut citer, les températures (d'évaporation et de dépôt), la nature et le débit des gaz process, la pression et la solution chimique utilisée.

Ainsi, la température s'avère être un paramètre important. Citons par exemple qu'à basse température le phénomène de nucléation est prépondérant. Or, à basse température une moins bonne élimination des ligands du précurseur est observée conduisant à une pollution en groupements carbonés du dépôt. Etant donné que nous visons une cristallinité et une accessibilité optimale des particules de Pt, d'autres paramètres process ont été étudiés : la nature du gaz, son débit, la pression partielle en précurseur, la pression de travail...

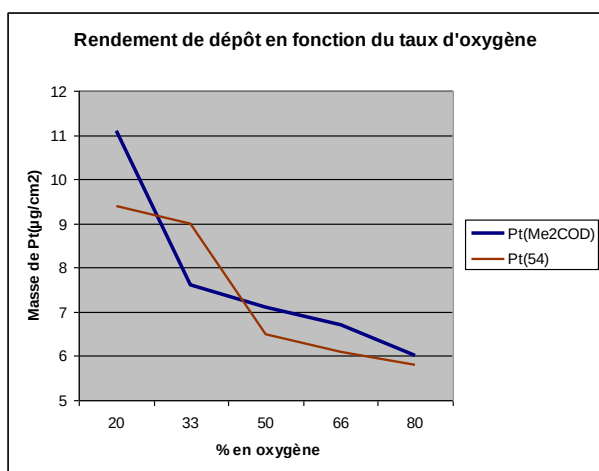


Figure 8 : Rendement de dépôt MOCVD en fonction de la teneur en oxygène

La nature du gaz procédé utilisé influe fortement sur les propriétés du dépôt obtenu.

Ainsi, l'utilisation d'un gaz réactif (H_2 ou O_2) associé à un gaz neutre (N_2 ou Ar) permet une meilleure dissociation des ligands du précurseur.

D'une part, l'hydrogène permet grâce à une forte réactivité de décomposer à basse température [Kum89] les précurseurs en phase vapeur mais cela ne suffit pas à éliminer intégralement les impuretés [Kwo97, Kwon97].

D'autre part, l'oxygène permet une diminution du taux de composés carbonés sur le support (éliminés sous

forme de CO_2) et permet une cristallisation plus homogène [Lee98]. L'analyse par ATG des différents lots de précurseurs commerciaux utilisés nous permet de dire que la décomposition des ligands n'est que partielle pour une teneur en oxygène inférieure à 80%. Seul le précurseur Pt(54) permet de travailler à une teneur en oxygène de 20% sans pollution carbone de la surface des substrats. Le rendement de dépôt des catalyseurs est donné dans la figure 8 en fonction de la pression partielle en oxygène. Notons ici que pour une microstructure similaire, l'utilisation du Pt(54) en lieu et place du Pt(cod) permet une teneur en catalyseur accrue de plus de 50%.

La présence d'une forte teneur en oxygène en phase vapeur peut conduire à la formation d'oxydes de surface, ce qui peut altérer la cinétique de réduction de l'oxygène et la durée de vie de l'électrode. Nous relatons ici uniquement l'utilisation de l'oxygène avec divers précurseurs.

Les précurseurs utilisés se présentent sous la forme d'une poudre qui est ensuite dissoute dans un solvant approprié. Le solvant permet de dissoudre les précurseurs afin de les introduire par micro-injection dans l'enceinte de dépôt. Or, son rôle est plus complexe car en fonction du solvant utilisé, la nature et la réactivité des particules de Pt sont modifiées. Il a été reporté que le solvant interagissait avec la sphère de coordination du précurseur et accentuerait la stabilisation du métal [Thu07] ou permettait d'augmenter la tension de vapeur du précurseur par un effet azéotropiques [Nix91].

Lors des dépôts dans des conditions classiques, une période d'induction est souvent observée où la cinétique de formation est lente et au-delà de laquelle la cinétique est fortement accélérée. Ce phénomène d'autocatalyse a été mis en évidence dans les procédés MOCVD du platine ou le catalyseur déposé participe à la décomposition des ligands en phase vapeur. Ainsi, Hiratani et al [Hir01] ont montré qu'en atmosphère oxydante, la vitesse de croissance augmentait lorsqu'on déposait directement sur une couche de platine déjà formée.

Nous avons ici décidé de tester plusieurs couples précurseurs-solvants :

- Pt(cod) dissous dans le xylène à 0,025M
- Pt(acac) dissous dans l'acétylacétonate à 0,03M
- Pt(acac) dissout dans le toluène à 0,03M
- Pt(54) dissout dans le toluène à 0,01M

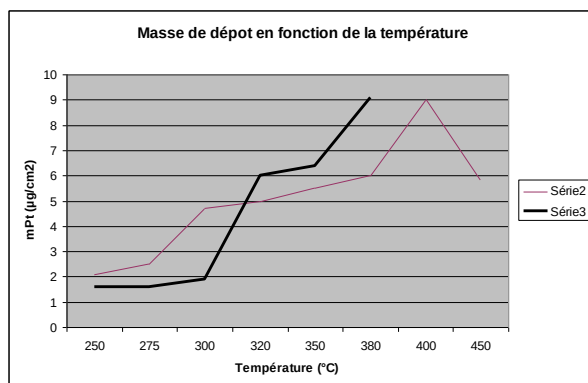


Figure 9 : Masse de dépôt en fonction de la température du support Pt(Me₂COD)

La figure 9 donne la vitesse de dépôt du Pt en fonction de la température de synthèse. La courbe en trait gras a été obtenue avec le Pt(Me₂cod) à fort débit de gaz, haute pression et concentration élevée tandis que la courbe fine donne les résultats des dépôts réalisés avec le même précurseur dans des conditions de procédé douces (faible concentration, débit de gaz faible, basse pression et faible pourcentage en oxygène).

On observe une vitesse lente dans la première phase limitée par les réactions chimiques à la surface du substrat. Ensuite, nous avons une phase croissante jusqu'à un optimum qui est fonction des conditions de dépôt (320 à 400°C). On observe après une diminution de la vitesse de croissance due à la décomposition prématurée des précurseurs, la formation de particules solides de Pt dans la phase vapeur qui rebondissent à la surface du substrat et ne sont pas adsorbées à la surface.

En augmentant le débit de gaz et/ou en abaissant la pression, le temps de résidence des espèces diminue ce qui favorise le renouvellement de la phase gazeuse (élimination des ligands) mais fait chuter le rendement et la vitesse de dépôt.

Par exemple, les résultats obtenus pour le précurseur Pt(54) montrent qu'il existe un temps de résidence optimal de 0,09s avec un compromis cinétique de décomposition-renouvellement de la phase gazeuse qui conduit à une bonne qualité cristalline du dépôt. De plus par microscope électronique à balayage (MEB), nous avons observé une coalescence des particules à une pression de 6 Torr ce qui n'était pas le cas entre 1 et 3 Torr.

Notre objectif ici est de définir des fenêtres de travail qui nous permettent d'obtenir des nanoparticules calées à 4 nm et à forte densité tout en déposant à basse température afin de préserver les propriétés du téflon incorporé dans la GDL.

3.4. Dépôt de Platine

Les dépôts de catalyseur de Pt ont été réalisés sur des GDL carbonées de BASF (anciennement E-TEK). Les analyses par diffraction des rayons X (figure 10) révèlent la présence de platine cristallisé dans un réseau cubique à faces centrées. En se basant sur la largeur à mi-hauteur du pic principal, nous en déduisons une taille moyenne des particules via la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\cos \theta \times \beta}$$

où λ : longueur d'onde d'analyse = 1,5418 Å

θ : angle de diffraction (en °)

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

2 θ (°)	θ (°)	θ (rad)	cos θ	FWHM brute (°)	FWHM corrigée (°)	FWHM corrigée (rad)	D (nm)
39,80	19,90	0,347	0,940	1,356	1,346	0,023	6,213

Tableau 1 : Récapitulatif des tailles de particules de Pt

Aux largeurs à mi-hauteur sont retranchées la largeur instrumentale correspondant à la largeur à mi-hauteur du pic de l'or.

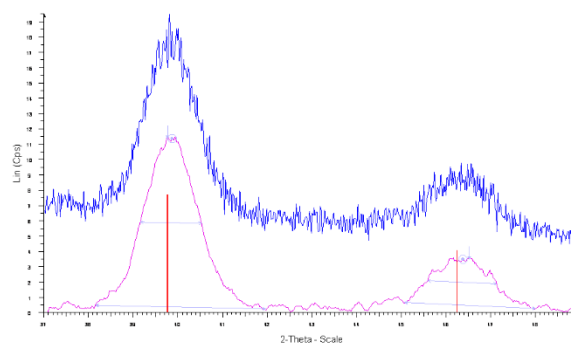


Figure 10 : Spectre DRX d'un dépôt de Pt avec le précurseur Pt(Me)₂cod

Les tailles de particules moyennes mesurées donnent :

- 6,2 nm : Pt(cod) dans le xylène à 0,025M
- 4,2 nm : Pt(acac) dans l'acétylacétone à 0,03M
- 4,7 nm : Pt(acac) dans le toluène à 0,03M
- 3,8 nm : Pt(54) dans le toluène à 0,01M

Des observations en MEB-FEG (Microscope Electronique à Balayage à Effet de champs) sont réalisées sur les GDL. La porosité du dépôt de carbone sur tissu est très visible sur la figure 11 tandis que les petits points blancs représentent les particules de platine. On peut remarquer une bonne dispersion du catalyseur avec une taille de particules homogène en surface.

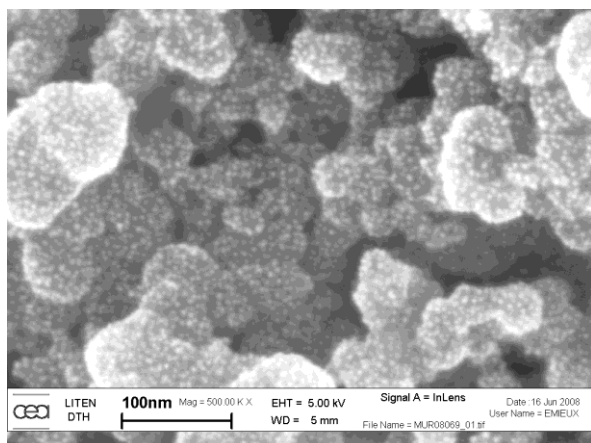


Figure 11 : Image en FEB-FEG d'un dépôt de Pt(54) sur une couche de diffusion (GDL) pour un taux de chargement de $152 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

La figure 12 donne deux clichés obtenus en microscopie à transmission (TEM) et montre que 80% des particules de platine déposées par MOCVD se retrouvent dans les $3 \mu\text{m}$ supérieurs de la couche de diffusion des gaz. Ceci représente un fort avantage car cela permet d'optimiser le nombre de points triples accessibles au gaz.

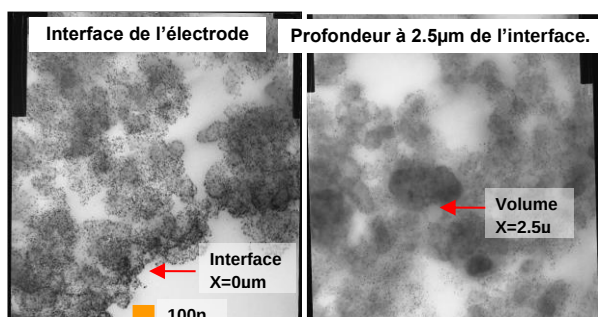


Figure 12 : Image obtenues en TEM à plusieurs profondeurs de la GDL

La figure 13 représente un histogramme de répartition des nanoparticules de platine en fonction de leur dimension à partir des données TEM.

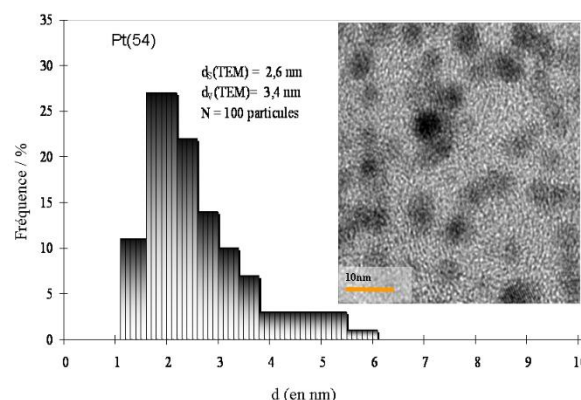


Figure 13 : Histogramme de répartition de nanoaggrégats de Pt en utilisant le Pt(54). Mesures réalisées par HR-TEM sur un échantillon de $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Dans la gamme de chargement étudiée (entre 30 et $226 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), les dépôts de Pt obtenus avec le précurseur Pt(54) permettent d'obtenir une microstructure similaire. Une légère coalescence est observée à $226 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. On peut distinguer sur des photos MEB-FEG que certaines zones probablement très chargées en Téflon ne contiennent pas de dépôt de Pt et ce pour des raisons de réactivité de surface empêchant la décomposition des précurseurs.

3.5. Dépôts de bimétalliques Pt/M

Dans le cadre d'une diminution du taux en platine des électrodes de PEMFC, une solution consiste en la substitution partielle du Pt par des métaux moins onéreux. Il s'avère en effet impossible de substituer totalement le Pt car les candidats potentiels (Cr, Fe, Co, Ni, Cu) se corrodent pour des potentiels supérieurs et ne résistent pas aux conditions acides de l'AME.

Notre objectif ici est de synthétiser des dépôts de catalyseurs bimétalliques alliés avec une composition homogène.

Nous présentons les bimétalliques PtCo, Pt₃Co et PtCo₃. Ces trois structures sont reportées dans le tableau 2. Les spectres DRX des composés bimétalliques montrent que seulement une fraction en métal est alliée.

Eléments	Pt ₃ Co	PtCo	PtCo ₃
%atomique Pt	87	62	30
%atomique Co	13	38	70

Tableau 2 : Composition atomique en Pt et Co mesurée en XPS pour Pt₃Co/C, PtCo/C et PtCo₃/C.

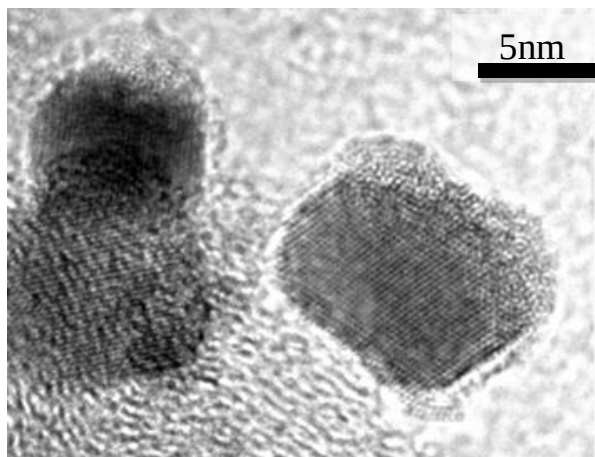


Figure 14 : Photo d'une électrode Pt_3Co/C réalisée par HRTEM.

Les analyses EDX montrent que la composition atomique des électrodes est homogène en surface et hétérogène dans le volume. Nous savons par XPS que la structure des bimétalliques est de type cœur-coquille avec une coquille oxydée et un cœur métallique, ce qui est à priori défavorable pour l'électrocatalyse. De plus, quelle que soit la nature du bimétallique considéré (PtFe, PtV et Pt_3Co), les dépôts se présentent sous la forme de nanoparticules finement dispersées avec une taille moyenne de l'ordre de 10 nm. Une forte cristallinité des dépôts est observée en MET (figure 14). Les bimétalliques obtenus présentent des performances en pile très prometteuses par rapport aux électrodes en Pt seul.

4. Performances des piles

4.1. Surface électroactive

L'activité électrocatalytique des catalyseurs est tout d'abord évaluée avant de réaliser un assemblage membrane-électrode et de tester en pile. Les voltampérogrammes réalisés sur les GDL (figure 15) permettent de calculer la surface électroactive en catalyseur dans la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène par intégration de la charge comprise entre 0,05 et 0,4V face à une électrode réversible hydrogène (ERH). En général, on observe deux pics d'absorption et trois pics de désorption de l'hydrogène dans la région de potentiels 0,05-0,4V. En se basant sur les données obtenues à partir de monocristaux [Cla80], le pic observé entre 0,25-0,28V est attribué à l'hydrogène « fortement adsorbé » sur les plans Pt(111) et Pt(100). Le pic observé à 0,12-0,14V est attribué à l'hydrogène « faiblement adsorbé » sur les plans Pt(110). La figure 15 représente les courbes de quatre électrodes de Pt réalisées par MOCVD pour différents chargements entre

60 et 226 $\mu g/cm^2$. Nous pouvons observer sur la figure 15 que l'augmentation du chargement en métal provoque une diminution du rapport « hydrogène faiblement adsorbé/hydrogène fortement adsorbé ». De plus, nous constatons un décalage vers les potentiels négatifs du pic de réduction des espèces oxygénées (courbe inférieure). Ces deux résultats semblent indiquer un empoisonnement progressif des nanoparticules de Pt/C lorsque le chargement en métal augmente.

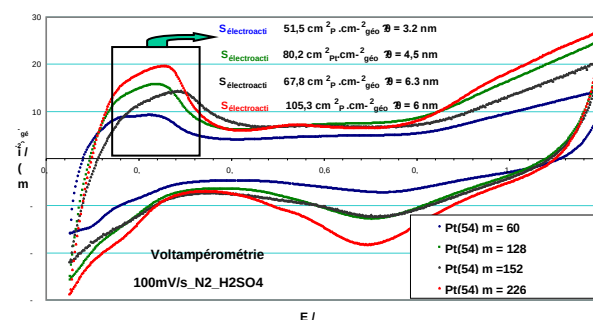


Figure 15 : Voltampérométrie cyclique pour quatre GDL réalisées par MOCVD avec des taux de chargements de 60 à 226 $\mu g/cm^2$.

Dans les courbes de la figure 15, on constate que la surface électroactive croît de façon quasi linéaire avec le taux de chargement et que le diamètre moyen des particules calculé à partir des données DRX semble indiquer une légère augmentation de la taille des cristallites comme observé en MEB. Ces deux observations montrent que de nouveaux points de nucléation sont générés avec une augmentation de la masse de Pt déposée.

En termes d'activité électrocatalytique, l'activité massique et l'activité spécifique diminuent lorsque la teneur en catalyseur augmente. La chute de l'activité massique peut être attribuée à deux facteurs. D'une part, nous pouvons avoir une légère augmentation de la taille des nanoparticules ou une possible agglomération de ces dernières. D'autre part, nous pouvons attribuer ce phénomène au fait qu'une partie seulement des nanoagglomérats de platine présents dans la GDL soit actif électrochimiquement.

4.2. Tests en pile

Les performances des piles sont ensuite évaluées grâce aux courbes de polarisation (figure 16) qui permettent en fonction de l'allure de la courbe de pouvoir identifier les voies d'amélioration. La cinétique de la zone 1 est contrôlée par un transfert de charge lente à la cathode. La pente de la zone 2 est fonction des

résistances de la membrane et aux interfaces. La zone 3 à forte densité de courant est limitée par le transport de matière par diffusion. La figure 16 reporte des courbes de polarisation réalisées avec différentes AME : l'une commerciale (anode et cathode), les deux autres avec une électrode (cathode puis anode) en remplacement d'une référence. On peut constater que pour un taux de chargement 10 fois inférieur à la référence, l'AME ayant une anode réalisée au CEA/LITEN délivre une densité de puissance plus importante sur toute la plage de tension. L'écart est d'autant plus bénéfique pour les fortes densités de courant (zone 3). En substituant une cathode commerciale par une faiblement chargée, on constate que le nombre de sites actifs à la cathode n'est pas suffisant pour assurer la réaction de réduction de l'oxygène. Un point de fonctionnement des piles est classiquement défini pour une tension de 0,7V, ce qui représente un bon compromis entre un rendement électrique élevé (tension élevée) et une forte densité de puissance. Au point de fonctionnement, l'AME contenant l'anode faiblement chargée permet une densité de courant supérieure de 20% par rapport à la référence BASF (anciennement E-TEK).

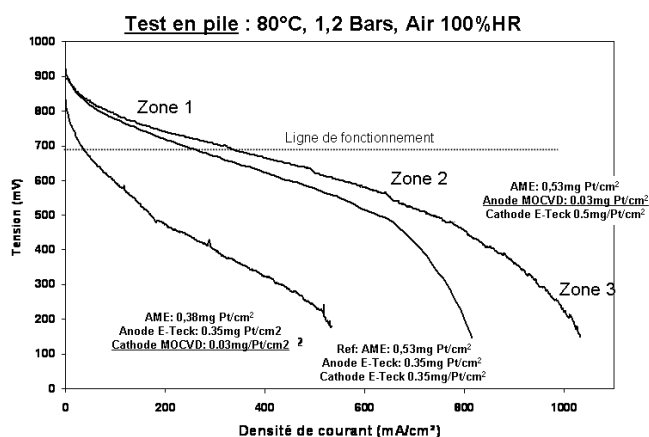


Figure 16 : Courbes de polarisation comparatives entre des références commerciales et une anode MOCVD très faiblement chargée (30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Des cathodes plus fortement chargées ont été réalisées par MOCVD en utilisant le précurseur Pt(54) et ont été testées en pile. Le taux de chargement de ces cathodes est de 152 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ avec une taille de particule centrée à 4 nm.

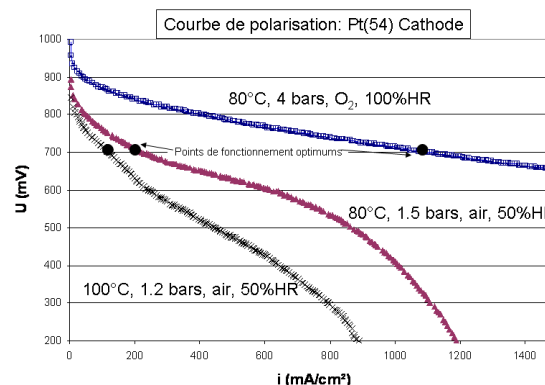


Figure 17 : Courbes de polarisation avec une cathode MOCVD à faible chargement 152 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Les performances données par les courbes de polarisation de la figure 17 montrent des densités de courant similaires à la référence commerciale considérée avec une quantité de platine divisée par 2 à la cathode. Les AME sont testées dans différentes conditions, d'une part afin de pouvoir connaître leur réponse électrique en fonction des conditions d'utilisation et d'autre part afin de pouvoir identifier les voies d'amélioration. On constate que les performances des piles sont ainsi diminuées en travaillant en conditions asséchantes (Humidité Relative inférieure à 100%), en abaissant la pression des gaz (de 4 à 1,2 bars) et en augmentant la température de fonctionnement (de 80 à 100°C).

Néanmoins, même en conditions difficiles, on peut remarquer que les cathodes à faible chargement réalisées par MOCVD présentent des densités de courant au point de fonctionnement supérieures à la référence commerciale (de 1100 mA/cm^2 à 300 mA/cm^2 suivant les conditions).

4.3. Vieillessement

La durabilité des PEMFC a récemment été reconnue comme étant l'un des freins majeurs pour leur commercialisation [Xie05, Tan04]. En accord avec la DOE (Department Of Energy), la durée de vie ciblée pour les assemblages de PEMFC est d'environ 5000 heures pour 2010 [Usd02].

Plusieurs raisons sont à l'origine de la dégradation de la tension de pile, mais la diminution de l'activité des matériaux (GDL, catalyseur, membrane) est considérée comme étant le facteur principal [Mat04]. Pour la pile, il faut considérer les sous ensembles que sont l'anode, la membrane et la cathode. L'anode est relativement stable au cours du temps à l'exception de l'empoisonnement au sulfure et au monoxyde de carbone si l'on utilise de

l'hydrogène impur produit par vaporéformage. Un grand nombre de travaux montrent une augmentation de la tolérance des anodes de PEMFC en utilisant des alliages de type PtRu/C ou PtMo/C [Ral02, Mai07]. A la cathode, une atmosphère riche en oxygène, les forts potentiels ($E > 0,6$ V), l'acidité ($\text{pH} \approx 0$), les niveaux d'eau importants (vapeur et liquide) ainsi que la possibilité de voir pendant de courtes périodes des potentiels supérieurs à 1,2 V, contribuent à une très forte instabilité des matériaux d'électrode. Dans de telles conditions, les catalyseurs et le support de carbone sont soumis à de multiples mécanismes de corrosion qui affectent fortement la durabilité de la pile.

5. Orientations

Les piles à combustible échangeuses de protons doivent permettre un fonctionnement typiquement sur 5000 h tout en maintenant ses performances initiales. Les axes actuels visent à comprendre les phénomènes limitant à la fois les performances et la durabilité des AME afin de pouvoir proposer des systèmes sans failles.

5.1. Structure cristallographique

Y-a-t-il des structures cristallines du platine qui soient plus performantes en pile ?

Quelles est l'influence de la taille des particules sur les performances d'une pile ?

La maille de platine se présente sous la forme d'un cube à faces centrées. Les travaux de Hardeveld [Har69] ont permis de montrer que la structure à plus faible énergie d'un cube à faces centrées correspond à un cubo-octaèdre (figure 18). Leur étude s'appuie sur le fait que d'une part la forme des particules est telle que son énergie est minimale et que d'autre part, les atomes en excès forment une structure géométrique complète et doivent être localisés sur les sites cristallographiques en produisant une particule aussi sphérique que possible. Kinoshita et al [Kin92] montrent qu'il existe une corrélation entre la distribution massique/surfacique des atomes et la taille d'une particule cubo-octaédrique.

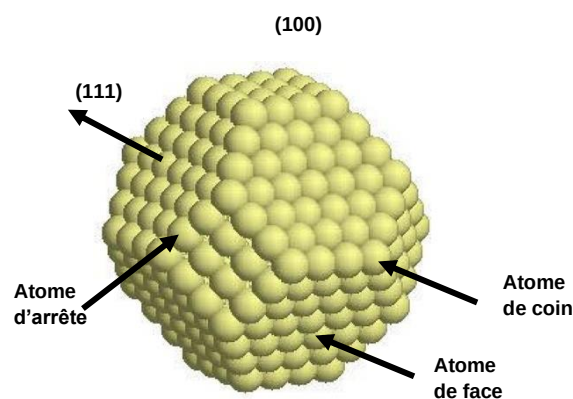


Figure 18 : Représentation schématique d'une structure cubo-octaédrique pour une particule de platine.

La distribution massique des plans $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ présente un maximum situé entre 3 et 3,5 nm.

Les premières études pour comprendre quels effets peuvent avoir la taille et la structure des particules ont été réalisées par Zeligier et al. [Zel67] et Bett et al. [Bet73]. Tous deux concluent sur le fait qu'il n'existe pas de différence d'activité électrocatalytique entre les différentes sortes de sites (arête, terrasse, coin) vis-à-vis de l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène et que donc, celle-ci est indépendante de la taille des particules. Mais Blurton et al. [Blu72] ainsi que Bregoli et al. [Bre78] observent une diminution de l'activité spécifique vis à vis de la réduction de l'oxygène lorsque la taille des particules diminue. Ils attribuent cet effet à une influence de la taille et, ou à un effet du support en carbone sur les particules de platine.

Les travaux de Peuckert et al. [Peu86] portent sur l'activité de nanoparticules de platine de tailles variées vis-à-vis de l'électroréduction de l'oxygène dans un milieu électrolytique H_2SO_4 ($C=0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Ils montrent qu'il existe une évolution de l'activité massique et surfacique (figure 19).

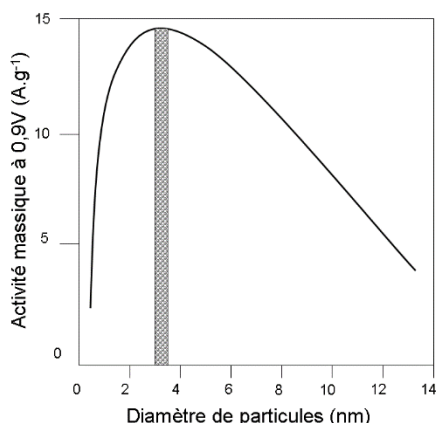


Figure 19 : Variation de l'efficacité catalytique massique en fonction de la taille des particules de catalyseur Pt/C [Duc76]

En activité spécifique on dénote une activité constante jusqu'à une taille de particule de Pt d'environ 4 nm avant une chute brutale de l'activité électrocatalytique en dessous de cette valeur. Lorsque l'on considère l'activité massique, la courbe est en forme de cloche avec un maximum centré entre 3 et 3,5 nm. L'explication de Peuckert et al. est basée sur la diminution du nombre de coordination moyen observée lorsque la taille des nanoparticules décroît. Cette interprétation vient du fait que Ross et al. [Duc76] n'ont pas trouvé de différences entre l'activité du platine <100> et celle du platine <111> (dont une large quantité des atomes ont un nombre de coordination de 7). Il semble néanmoins, d'après Markovic [Mar94] qu'il existe un effet lié à la cristallographie mais que celui-ci reste faible.

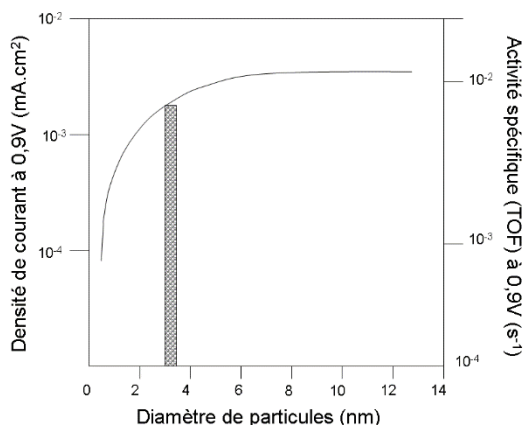


Figure 20 : Variation de l'efficacité catalytique spécifique (densité de courant et TOF) en fonction de la taille des particules de catalyseur Pt/C [Duc76].

Selon Mukerjee et al [Muk98] la chute de l'activité massique occasionnée par une taille de particules inférieure à 2 nm s'expliquerait par une plus importante quantité d'atomes de coins et d'arêtes qui adsorbent les espèces oxygénées plus fortement. Ainsi, à potentiel fixe, l'évolution du taux de recouvrement θ (nombre de moles adsorbées/nombre de mole en surface) suit le classement suivant :

$\theta_{ox}(1 \text{ nm}) \gg \theta_{ox}(2 \text{ nm}) > \theta_{ox}(5 \text{ nm}) > \theta_{ox}(x \text{ nm})$ qui pourrait expliquer la baisse de l'activité spécifique sur les nanoparticules de taille inférieure à 5 nm [Muk98].

Nous pouvons ainsi conclure que l'activité électrocatalytique vis à vis de l'électroréduction de l'oxygène est fortement dépendante de la distribution en taille des nanoparticules et qu'il existe une activité massique (MA en A.g⁻¹) optimale pour des tailles de cristallites comprises entre 3 et 4 nm.

Ceci est corrélé avec l'activité spécifique (TOF) qui est fonction de la dispersion et de la taille des particules pour une quantité de métal donnée (figure 20).

Quelles sont les origines des dégradations observées au cœur d'une pile PEM ?

Les mécanismes qui contribuent à la dégradation des performances catalytiques à la cathode des PEMFC sont l'agglomération des particules de catalyseur [Wil93], la corrosion du support carboné (Figure 21) et la corrosion du métal catalytique de la couche active [Mey02] ainsi que la dégradation de l'ionomère, le changement de porosité de l'électrode, etc...

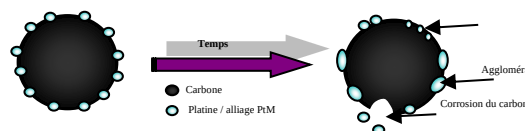


Figure 21 : Représentation schématisée du vieillissement d'une cathode de PEMFC impliquant l'agglomération de platine, le détachement du support et la corrosion du catalyseur avec le temps.

5.2. Agglomération et dissolution du platine

En cours de fonctionnement, la chute rapide de la surface active électrochimique ($t < 500$ heures) est liée à une augmentation de la taille des particules de platine et à leur agglomération [Liu04, Ahn02]. Les mécanismes à l'origine de cette croissance trouvent trois explications [Ant03, Fer05, Gui07, Yas06]:

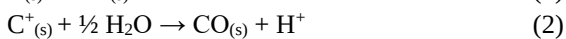
a. une migration des cristallites sur le support carboné [Wil93, Blu78]. En effet, les particules de petites tailles ont une forte tendance à s'agglomérer afin de minimiser leur énergie de surface [Xiew05].

b. le transport d'atomes ou molécules, d'une cristallite à une autre, par l'intermédiaire du substrat de carbone : « Ostwald ripening » [Hon88]. Lorsqu'il s'agit de la même particule de carbone, on nomme ce phénomène « Ostwald ripening 2D ». Enfin, on parle de « Ostwald ripening 3D » lorsqu'il y a une oxydation (électro)chimique du platine. Ceci conduit à la formation d'espèces Pt^{z+} dans le liquide ou dans le ionomère, puis à leur redistribution dans l'ensemble de l'AME.

c. l'agglomération des particules non-supportées due à la corrosion du carbone [Fer05].

5.3. Corrosion du carbone

Le rôle premier du feutre en carbone est d'assurer le support des particules de platine, tout en permettant une bonne conductivité électronique. En cathode de pile, celui-ci est soumis à des conditions fortement corrosives qui donnent lieu à son électro-oxydation à bas potentiel ($E^{\circ}_{C/CO_2} = 0,207 \text{ V}$) [Kim88]. Il semblerait que la corrosion du carbone [Kan04] soit initiée par un transfert électronique (1), suivie d'une hydrolyse (2) puis par la gazéification du monoxyde de carbone (3).



Jarvi et al. [Kan04] ont étudié l'oxydation de surface du Vulcan XC-72 à différents potentiels et dans une gamme de température sous des conditions de fonctionnement d'une PEMFC. Pour un potentiel de 1 V et à température ambiante, on observe une légère oxydation du Vulcan-XC72. A 65°C, une oxydation de surface significative en seulement 16 heures apparaît pour un potentiel $E > 0,8 \text{ V}$, ce qui vérifie que des oxydes de surface peuvent être générés dans des conditions de pile à combustible. Par ailleurs, il est rapporté qu'en présence de platine, le $CO_{(s)}$ de surface qui se forme pour des potentiels $E > 0,3 \text{ V}$, est oxydé en CO_2 à des potentiels compris entre 0,6 et 0,8 V [Wil84].

Jarvi et al. [Roe04] ont étudié l'influence de la présence de platine et de la fraction massique en platine sur la corrosion du carbone, pour des températures proches des conditions d'une PEMFC (environ 50°C). Ils observent que le support est plus facilement oxydable avec un catalyseur que sans catalyseur [Ste05, Bat06].

Par ailleurs, il a été montré que le taux de dégradation du support carboné augmente avec la température mais également avec les propriétés structurales du carbone, notamment le degré de graphitisation [Ste05]. Ainsi, l'oxydation du carbone conduit à l'apparition de groupements oxygénés en surface tels que la quinone, carboxyle, carbonyle, hydroxyle et phénol. La formation de ces groupes est favorisée pour les hauts potentiels $E > 0,9 \text{ V}$, les faibles taux de graphitisation du carbone et les conditions oxydantes des cathodes de PEMFC [Shao06, Shaoy06, Kan04]. L'apparition de ces groupements oxygénés a pour conséquence la dégradation du carbone par la formation de CO_2 .

En conclusion, la corrosion du carbone et/ou l'augmentation de la fraction de surface en groupements oxygénés ont pour conséquences :

- d'amoindrir la surface de carbone disponible et de diminuer les interfaces catalyseur|carbone [Col95, Col06, Col04], entraînant la diminution du nombre de points triples catalyseur/carbone/gaz, l'agglomération des particules de platine [Sha07] ou leur chute par gravité.

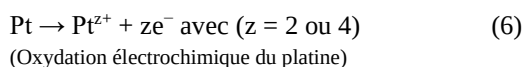
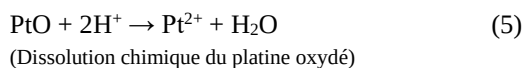
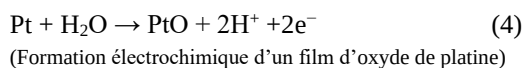
- de bouleverser la structure poreuse de la couche active induisant des pertes par transport de matière

- de diminuer l'hydrophobicité de la couche active entraînant le noyage des pores et, à terme le noyage de la pile [Sir04, Fow02].

- de diminuer l'épaisseur de la couche catalytique [Gui07] et donc, la surface de contact entre la plaque collectrice de courant et la couche active ce qui entraîne l'augmentation de la résistance de contact (plaque collectrice/couche active) et de la résistance de volume de couche active.

5.4. Corrosion du platine

Il a été mis en évidence que la diminution de la surface d'électrocatalyseur dans une PEMFC est en partie liée aux phénomènes de dissolution et de redéposition du platine [Fer05]. Wang et al. ont effectué des balayages en potentiel dans de l'acide perchlorique sur des électrodes de Pt polycristallin et Pt/C. Ils ont observé par ICP-MS que la concentration en platine dissout augmente lorsque la limite de potentiel est comprise entre 0,65 et 1,1 V, et diminue pour des potentiels supérieurs à 1,1 V [Wan06]. Meyers et Darling [Mey02] montrent que la dissolution du platine en PEM est négligeable à faible et haut potentiels. Ils expliquent ces variations en s'appuyant sur les réactions :



La réaction (5) est lente lorsque Pt^{2+} et PtO sont à l'équilibre. A faible potentiel ($E < 0,65 \text{ V}$), la solubilité du platine est peu élevée car on ne peut pas former électrochimiquement un oxyde sur le Pt. A haut potentiel, on forme PtO qui agit comme une couche passivante pour la dissolution des atomes de Pt sous-jacents. Par contre, à potentiel intermédiaire, le non recouvrement de la surface en oxygène entraîne un fort taux de dissociation du platine [Wan06]. Ainsi, la réaction de corrosion du Pt semble fonctionner selon un mécanisme électrochimique et chimique.

Les mécanismes impliquant la croissance de particules sont donc multiples et dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille des cristallites initiale, la température [Ara88], l'humidité [Bet76], la présence d'oxygène [Dar05], la structure du support carboné [Ste05] (taux de graphitisation) et le potentiel d'électrode [Wan06]. Si la tension est inférieure à 0,6 V, on favorise la corrosion du carbone, si la tension est supérieure à 1,1 V on favorise la passivation du platine qui induit une dissolution chimique. Entre 1,1 et 0,6 V la corrosion électrochimique (Pt^{z+}) du platine est favorisée.

5.4.1. Corrosion des alliages (PtM)

Le challenge des électrocatalyseurs bimétalliques est d'assurer une meilleure stabilité dans le temps. La dissolution de métal non précieux, dans un environnement acide, peut donner lieu à une diminution de l'activité catalytique intrinsèque, à une pollution des groupements sulfonates par des cations métalliques et ainsi diminuer les performances de la pile.

Les mécanismes de perte du second métal ont été étudiés par Gasteiger et al. [Gas05]. Il existe au moins deux possibilités qui peuvent expliquer le lessivage d'un PtM/C en PEMFC :

- un excès de dépôt du métal de transition sur le support carboné pendant la préparation.
- un alliage incomplet de l'élément de base avec le platine (faible température pendant la formation de l'alliage).

Ainsi, même pour un matériau bien allié initialement, il est possible qu'un lessivage prenne place dans les conditions de PEMFC ce qui peut donner lieu à une électrode enrichie en platine à la surface et à un cœur dont la composition serait plus riche en élément M.

Les travaux de Colon-Mercado et al. [Col06, Col04] montrent une forte dégradation des alliages de platine, plus particulièrement dans la région où la réaction de réduction de l'oxygène est contrôlée par la cinétique. Colon-Mercado et al. montrent qu'à 0,8 et 0,9 V, l'activité massique du PtM/C ($\text{A g}^{-1}_{\text{métal}}$) chute moins rapidement que l'activité massique du Pt/C ($\text{A g}^{-1}_{\text{Pt}}$) dans H_2SO_4 0,3 mol L^{-1} à température ambiante. Parmi les électrodes bimétalliques PtM/C, il apparaît que le taux de dissolution des éléments Co et Ni est inférieur à celui du Fe. Ceci est en accord avec les potentiels de corrosion des éléments de transition qui sont situés à -0,250, -0,277 et -0,440 respectivement pour Ni, Co et Fe.

5.5. Durabilité

L'état de l'art montre une amélioration de la durabilité des piles par l'utilisation de catalyseurs bimétalliques, et plus précisément sur Pt_3Co et Pt_3Ni [Bal07]. Les travaux font état avec ces deux catalyseurs d'une augmentation d'activité électrocatalytique par rapport au platine seul. Ainsi, le Pt_3Ni employé par 3M pour réaliser des couches catalytiques nanostructurées permet d'atteindre des performances exceptionnelles. Il y a également un consensus concernant la structure de ces matériaux : les particules seraient constituées de couches successives dont le rapport Pt/Ni ne serait pas de trois. La première couche serait constituée exclusivement de Pt, la seconde aurait un rapport inférieur à 3 et le rapport entre Pt et Ni ne serait de 3 qu'à partir de la troisième couche.

Selon une étude de Johnson Matthey, le PtCo se dégrade également en pile à combustible, notamment par perte du cobalt [Ball07]. Ce catalyseur présente les mêmes problèmes de durée de vie que le platine.

Dans notre étude, des tests en solution électrolytique ont été conduits sur des électrodes Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$, PtCo/C et PtCo_3/C qui présentent la meilleure activité massique vis-à-vis de l'électroréduction de l'oxygène (A g^{-1}). L'objectif est d'avoir une première indication sur la durabilité des catalyseurs élaborés par DLI-MOCVD dans des conditions proches d'une cathode de PEMFC. Plusieurs conditions en potentiel peuvent être appliquées (E_{fixe} , E_{variable} , $E_{\text{I}}=0$). Aujourd'hui en vue

d'application automobile, portable, etc., la pile sera confrontée à des périodes d'arrêt durant lesquelles aucun courant ne la traversera et où le potentiel de la cathode sera à l'abandon (voisin de 0,9 V). Cette période sans débit de courant occasionne des dégâts sur le catalyseur PtM/C (corrosion, agglomération, oxydation) et sur le support en carbone (corrosion, oxydation). Dans le but d'évaluer l'impact sur nos matériaux catalytiques (PtM/C) pendant ces périodes d'arrêt, nous décidons d'effectuer des tests de durabilité à circuit ouvert ($I = 0$ A). Afin d'être au plus proche des conditions de pile, la cellule est plongée dans un bain d'acide (H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) où la température est régulée à 60°C . La cellule de vieillissement est composée d'un système à trois électrodes, une électrode de référence au calomel, une contre électrode en platine et une électrode de travail. La couche active est en contact avec un plot de graphite poli dont la surface est de $0,283 \text{ cm}^2_{\text{géo}}$. L'électrode de travail est plongée dans un milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturé en oxygène (bullage permanent) pendant une durée totale de 160 heures.

Les tests ont eu lieu sur les électrodes Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$, PtCo/C et PtCo_3/C élaborées par DLI-MOCVD à partir des précurseurs de platine $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{cod})$ et de cobalt $\text{Co}(\text{acac})_3$. Avant l'introduction dans le bain thermostaté, 100 cycles ont été effectués dans la gamme de potentiels (0,05 ; 1 V). Les voltampérogrammes dans la zone de potentiels (0,05 ; 1,2 V) et les activités électrocatalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène à 0,85 V ont été mesurées avant ($t = 0$) et après ($t = 160$ heures) vieillissement.

Sur les voltampérogrammes (Figure 22), on note plusieurs zones de potentiel caractéristiques des phénomènes d'adsorption et désorption.

La zone 1 : (0,05 à 0,4 V) représente les pics d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur différents plans cristallographiques des particules.

La zone 2 : (0,4 à 0,8 V) correspond à la zone dite de « double couche ». Aucun phénomène faradique n'a lieu dans cette zone de potentiel.

La zone 3 : (0,8 à 1,2 V) représente l'adsorption et la désorption d'oxygène à partir de la dissociation de H_2O .

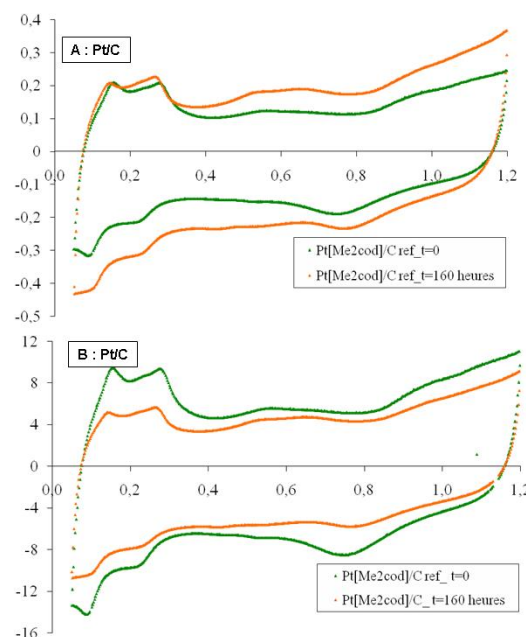


Figure 22 : Voltampérométrie cyclique à 100 mVs^{-1} dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sous N_2 avec une électrode tournante à 900 rpm. Le catalyseur a été élaboré à partir du précurseur commercial $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{cod})$. Les voltampérogrammes de Pt/C ont été mesurés à $t = 0$ et $t = 160\text{h}$ avec A : Pt/C en « $\text{mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ » et B : Pt/C en « $\text{mA cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ».

L'évolution des zones (1, 2 et 3 de la figure 22 A et B) nous informe qualitativement sur la taille des cristallites et sur la composition chimique de surface en Pt ou PtCo (zone 1), sur la quantité de carbone et sur son degré d'oxydation (zone 2) mais également sur le potentiel où la formation d'oxydes apparaît (zone 3). La zone 1 nous donne aussi une information quantitative de la surface active disponible en catalyseur avant et après vieillissement.

Dans le cas du platine (figure 22 A et B), on observe en zone 1 une diminution de la surface électroactive (-45%) en accord avec la dissolution du platine et du carbone. Notons que l'adsorption et la désorption des protons H^+ restent visibles. Dans la zone 2, la capacité de double couche augmente fortement, la charge est plus prononcée après vieillissement. Ceci peut être la conséquence d'une augmentation du nombre de groupements oxydés sur la surface du support carboné, qui entraîne une diminution de son hydrophobicité. En effet, les travaux de Linares et al. [Ble05] montrent que les groupements CO contribuent à augmenter sensiblement la capacité de double couche électrochimique (C_{dl}). L'origine de l'augmentation de C_{dl} peut également s'expliquer par une rugosité accrue due à la dissolution des matériaux d'électrode (particules métalliques et/ou carbone). Enfin, dans la zone 3, on note que le pic de réduction des espèces oxygénées se décale vers les potentiels positifs. Ceci

traduit une augmentation de la taille des nanoparticules en accord avec la littérature [Ant00].

Ainsi, nous avons montré qu'après un vieillissement à circuit ouvert pendant 160 heures, l'activité massique ($A_{g^{-1}Pt}$) des électrodes Pt/C, Pt₃Co/C, PtCo/C et PtCo₃/C élaborées par DLI-MOCVD diminue fortement. Nous n'avons actuellement pas pu déterminer avec précision les mécanismes à l'origine de cette diminution, mais nous observons l'apparition des groupements quinone/hydroquinone et l'augmentation de la capacité de double couche électrochimique, qui implique la formation d'oxydes de surface à haut potentiel. Ces résultats préliminaires ne suffisent pas à conclure sur les mécanismes de vieillissement mais montrent que même si l'activité de l'ORR (réaction de réduction de l'oxygène) est satisfaisante avant vieillissement, les électrodes bimétalliques élaborées par DLI-MOCVD ne sont pas suffisamment durables pour permettre instantanément leur utilisation industrielle. Pour assurer de meilleures performances, des études complémentaires sur des électrodes modèles permettront de définir les mécanismes à l'origine de la corrosion. Il sera alors possible d'intervenir efficacement sur les paramètres d'élaboration pour jouer sur la distribution, la composition, la structure, la proportion en métal allié et la synergie entre le carbone et les nanoparticules catalytiques.

5.6. Substitution du solvant

La technique de dépôt DLI-MOCVD permet par un pilotage précis des paramètres procédés la réalisation de couches minces ou de nano-agglomérats. Or, cette technique versatile possède un inconvénient qui est celui d'utiliser des solvants organiques nécessaires à la dissolution des précurseurs organo-métalliques.

L'idée initiale a été d'utiliser le CO₂ supercritique comme solvant et de bénéficier des avantages du CO₂-SC qui sont :

- un pouvoir solvant facilement modulable en modifiant les paramètres du procédé (Pression, température ...)
- une séparation aisée du mélange soluté-solvant par simple décompression
- une inertie chimique du solvant : non-toxique, non-inflammable, non-corrosif
- un coût moindre en comparaison des solvants classiquement utilisés.

Un brevet a ainsi été déposé par Ruiz et al. [Rui07].

Nous avons dans un premier temps couplé un autoclave haute pression à un évaporateur CVD. Nous voulions ainsi mettre en évidence les différents paramètres de pression, température et débit pour une pulvérisation en milieu CO₂ supercritique de précurseurs organométalliques (Cu(acac), Cu(thd)₂, TTIP). L'analyse des essais montre que les paramètres physiques sont maîtrisables : le challenge était de contrôler la détente de 150 bars à 0,007 bar en quelques centimètres sans condenser le précurseur ni le décomposer prématurément.

Dans un deuxième temps, nous avons testé la solubilité de précurseurs organométalliques à base de platine et d'argent dans le CO₂ SC. Nous avons mis en avant que l'ajout d'une faible quantité de co-solvant (isopropanol) au CO₂ SC permettait d'atteindre des concentrations en précurseurs élevées en solution.

Nous reportons ici des essais menés en couplant un autoclave CO₂ SC à un réacteur CVD, permettant de visualiser la décomposition des précurseurs et de caractériser le dépôt obtenu suivant le montage de la figure 23.



Figure 23 : Représentation d'un réacteur CVD-CO₂ supercritique

Après dépôt, nous observons un film gris sur la plaque de verre qui correspond à une injection de 30 ml de solution de Pt(Me₂)(cod) à 0,03M dans l'isopropanol. Maintenant validé, nous allons élaborer des matériaux à nanostructure contrôlée sur différents supports dont des GDL.

Notons que l'utilisation du CO₂ SC en tant que solvant pour le procédé DLI-MOCVD permet d'améliorer ce procédé en le rendant peu polluant et moins onéreux, d'augmenter la solubilisation des précurseurs (gain sur la vitesse de croissance) et in fine de tendre vers une source de vapeur haut débit (injecteur haute pression) en vue d'applications industrielles. De plus, en boucle fermée, le système permet de ne pas rejeter d'effluents et d'améliorer les rendements des réacteurs MOCVD actuels (environ 50%) afin d'atteindre les 90-95%.

5.7. Prototype : stack 5 cellules

Dans le cadre du projet INNOVAME, nous réalisons actuellement un stack de 5 monocellules de 100 cm^2 . Le stack contient des catalyseurs réalisés par MOCVD à l'anode ($30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) et à la cathode ($200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), ce qui constitue un gain total d'un facteur 3 par rapport aux références actuelles.

Dix cellules ont été réalisées avec une bonne reproductibilité et homogénéité structurale des dépôts (figure 24).

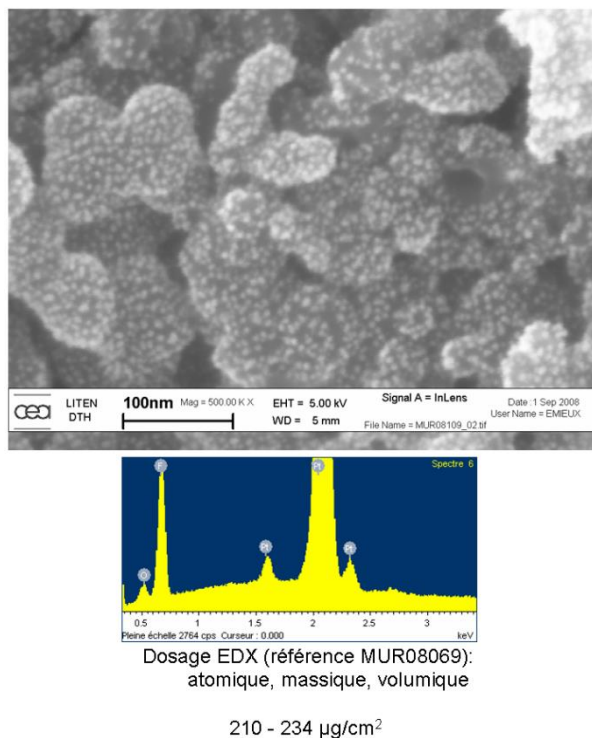


Figure 24 : Image MEB d'une cathode du stack 5 monocellules avec dosage comparatif EDX.

Les tests sont réalisés chez Hélium avec un assemblage à froid des électrodes. Les tests en monocellules visent à tester l'étanchéité interne et externe sous azote, puis en gaz sec H_2/O_2 , 2 bars et H_2 /air hydraté en faisant varier la température de 70 à 120°C . Les performances électriques obtenues sont comparées avec les références internes d'Hélium. Actuellement, les AME réalisés dans INNOVAME sont classés 2^{ème} sur les 5 meilleures références commerciales ou en développement. Les monocellules comprenant une anode à $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ réalisées par MOCVD délivrent une puissance maximale de $1,3 \text{ W}/\text{cm}^2$ tandis qu'au point de fonctionnement de 0,7 V, elles autorisent une densité de courant de 1 A/cm^2 , soit $0,7 \text{ W}/\text{cm}^2$.

6. Conclusions

Nous dressons ici un bilan sur les problématiques actuelles des piles à combustible de type PEM. L'un des verrous actuel réside dans le coût du système avec le catalyseur de platine comme principal acteur. Dans le cadre de deux projets ANR (INNOVAME et OPTICAT), nous cherchons à minimiser l'utilisation de métal précieux. D'une part, nous avons optimisé les conditions de synthèse en déposant des nanoparticules par MOCVD. D'autre part, nous avons réalisé des dépôts bimétalliques par substitution partielle de Pt.

Ainsi, dans le projet INNOVAME, nous avons optimisé la quantité de Pt présente dans les électrodes de PEMFC par des dépôts en MOCVD. Un plan d'expérience des paramètres procédé (températures, pressions, gaz, solvant...) nous a permis d'appréhender leur influence sur la nature des catalyseurs obtenus. De plus, la mise au point d'un catalyseur spécifique Pt(54) du CNRS-LIMHP a permis d'abaisser significativement la température de synthèse de 320 à 250°C et d'accroître la pureté du dépôt. Les électrodes ont été assemblées et testées en pile avec des performances élevées.

Nous visons un fonctionnement dans les conditions automobile c'est à dire 80°C , 1,5 bars en air, 50% d'humidité relative et une performance de $500 \text{ mW}/\text{cm}^2$ en P_{max} , tout en ayant une charge en platine totale inférieure à $0,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ anode et cathode comprises. En associant une anode très faiblement chargée ($<50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) réalisée par MOCVD et une cathode réalisée par enduction d'encre, nous obtenons un AME avec une puissance de $509 \text{ mW}/\text{cm}^2$ de P_{max} . Nous avons ainsi réussi à diviser par 3 la quantité de platine d'un AME tout en maintenant les performances en pile. Les meilleures performances à ce jour ont été obtenues avec une anode chargée à $44 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de platine et une cathode chargée à $152 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ces performances ont été atteintes avec un précurseur commercial de $\text{Pt}(\text{Me}_2(\text{cod}))$.

De plus, avec le précurseur Pt(54), nous avons réalisé un AME intégrant une anode chargée à $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et atteint une puissance maximale de $1,3 \text{ W}/\text{cm}^2$ et $0,7 \text{ W}/\text{cm}^2$ au point de fonctionnement de 0,7 V.

Nous avons finalement pu dans le cadre du projet INNOVAME diminuer la quantité de platine pour obtenir $0,33 \text{ g}/\text{kW}$.

Dans le cadre du projet OPTICAT, de nouveaux catalyseurs ont été réalisés par procédés de dépôt sous vide (DLI-MOCVD) tels que : Pt-Co, Pt-Cr et Pt-Co-Cr. Les charges en platine et métaux non nobles sont modulées grâce aux paramètres de dépôts : fréquence et concentration des solutions, injection simultanée ou

successive des précurseurs... Les essais menés conduisent à une charge en métaux non noble d'environ 10% en masse. Les mesures électrochimiques montrent une forte diminution de la réaction de réduction de l'oxygène avec le Pt-Co déposé en co-dépôt.

La réalisation de la couche active est développée via différents procédés de fabrication sur couche de diffusion des gaz. Ainsi, une nouvelle formulation d'encre pour enduction sur feutre nu nous a récemment permis de diminuer la quantité de platine à une valeur comprise entre 0,165 mg/cm² et 0,05 mg/cm². On observe des microstructures spécifiques suivant la charge en platine immobilisée et l'épaisseur tout en conservant une structure de couche active homogène.

7. Remerciements

Nous tenons ici à remercier l'ANR PAN-H (Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible) qui permet grâce à son financement de développer un réseau de compétence via les projets INNOVAME et OPTICAT.

Les électrodes MOCVD du CEA-Grenoble ont pu être obtenues grâce à S.Mailley, C.Anglade et F.Emieux. Le précurseur Pt(54) a été fourni par P.Doppelt du CNRS/LIMHP. Remercions L.Guetaz, A.Montani, C.Chabrol pour les analyses physico-chimiques réalisées au CEA. Les tests en pile ont été réalisés au CEA/LCPEM grâce à A.Morin, C.Nayoze et N.Guillet. Les tests en stack sont réalisés chez Héliion par A.Rakotondrainibe, S.Besse et F.Beille.

7.1. Projet INNOVAME

Ce projet vise à la conception de matériaux et de composants innovants pour la fabrication d'assemblages membrane-électrodes (AME) de pile à combustible de type PEMFC en tenant compte des nécessités technico-économiques des industriels. Le consortium du projet INNOVAME comprend les maillons de la recherche amont vers l'industriel : CNRS (LIMHP, PCI), CEA (LITEN, DSM, DAM), ARKEMA, HEXCEL, BATSCAP, HÉLION. Le consortium porte ses efforts sur les 3 composants du cœur de pile : la membrane conductrice protonique, les matériaux de la couche active et les matériaux de couche de diffusion des gaz.

- Pour la membrane conductrice protonique, nous cibons une température de fonctionnement supérieure à 100°C. Les travaux préliminaires initiés au CEA/DAM sur des membranes composites de Nafion incorporant des argiles sulfonées ont donné des résultats encourageants.

- Pour les matériaux d'électrodes, nous visons une diminution de la charge en platine et un fonctionnement sous air à faible pression. Les travaux du CEA/LITEN ont permis d'augmenter de 40% le taux d'utilisation du platine dans la couche active par rapport aux électrodes commerciales E-TEK, contribuant ainsi à améliorer les performances en fonctionnement sous air, tout en affichant une charge en platine inférieure à 0,2 mg/cm².

- Pour les matériaux de la couche de diffusion des gaz (GDL), nous cherchons à augmenter les conductivités électroniques (longitudinales et transversales) ainsi que la perméabilité aux gaz afin d'améliorer les performances en fonctionnement sous air, à faible pression. Les travaux du CEA/LITEN ont montré la capacité de leurs matériaux de couche de diffusion à fonctionner dans ces conditions. Outre ces trois briques technologiques, le projet INNOVAME initie deux nouvelles actions de recherche, l'élaboration de matériaux d'électrode avec des nanotubes de carbone, et l'utilisation de nouvelles structures de supports de couche de diffusion, à base de fibre de carbone. Ces deux actions visent à renforcer les propriétés de conduction électronique du matériau d'électrode et à assurer une bonne compatibilité aux interfaces entre les différents éléments du cœur de pile.

Enfin, une tâche de projet est dédiée à l'étape d'assemblage suivant un procédé roll to roll. Les objets livrés dans le cadre de ce projet seront définis en vue de répondre à un besoin de production à une échelle industrielle et pourront donc, à terme être mis en œuvre sur des pilotes de production.

Contact : sebastien.donet@cea.fr



7.2. Projet OPTICAT

Le programme OPTICAT vise à la recherche et au développement de catalyseurs de pile à combustible PEMFC. L'objectif de ce programme est de développer et d'optimiser des couches catalytiques multi métalliques pour répondre à des aspects de faibles charges en métaux nobles ($<0.1 \text{ mg Pt/cm}^2$), de stabilité au vieillissement et d'amélioration des performances en pile. Le caractère innovant réside dans la réalisation de nouvelles structures de couches catalytiques soit directement sur la couche de diffusion (par procédés sous vide et voie liquide), soit par dépôt d'encre sur membrane ou couche de diffusion. Par ailleurs, une intégration des résultats de caractérisation et tests en pile dans des modèles de la couche catalytique sera faite et permettra de se rapprocher d'une structure idéale de répartition du catalyseur. Une meilleure connaissance des mécanismes électrocatalytiques est en cours d'étude.

Les actions développées dans le cadre du programme OPTICAT sont les suivantes :

- ♦ Génération de couches catalytiques sur couche de diffusion par procédés sous vide (MOCVD, Ion-Beam sputtering) ou voie liquide (électrodéposition en liquide ionique ou voie aqueuse), et dépôt d'encre faisant intervenir des composés catalytiques bi ou multimétalliques.

- ♦ Génération de catalyseurs bi- et tri-métallique sur poudre de carbone par procédé CVD-lit fluidisé, et par d'autres voies de synthèse (microémulsion, précurseurs colloïdaux)

- ♦ Caractérisation microstructurales de couches catalytiques (MEB-FEG en tranche et en surface, MET, DRX).

- ♦ Caractérisation des performances catalytiques (polarisation, voltammétrie cyclique, électrode disque anneau, impédance, SECM) et tests en pile.

- ♦ Interprétation des mécanismes catalytiques des réactions électrochimiques impliquées dans la pile à combustible.

- ♦ Confrontation des nouvelles structures de couches catalytiques à des modèles mathématiques en vue d'une optimisation des paramètres de réalisation des matériaux.

- ♦ Proposition de procédés de retraitement des électrodes et récupération des catalyseurs.

- ♦ Etudes technico-économiques des procédés de réalisation des matériaux d'électrodes.

Le consortium est constitué de deux unités du CEA (le LITEN, spécialisé dans les nanomatériaux et les nouvelles énergies, et la DEN travaillant sur les procédés d'incinération) , deux unités du CNRS (le

LACCO, spécialisé dans la catalyse et le SPRAM qui développe des techniques d'investigation électrochimique) , et de deux industriels (SOLVIONIC, spécialisé dans la synthèse de liquides ioniques et RECUPYL spécialisé dans les procédés de récupération de composants de pile).

L'étude des procédés de retraitement de matériaux d'électrode est réalisée pour répondre à une connaissance complète de la filière du catalyseur dans la pile à combustible. Les analyses technico-économique pourront valider une ou plusieurs technologies pour la réalisation des électrodes.

Contact : pascal.fugier@cea.fr



8. Références bibliographiques :

- [Ack05] J.F.Ackerman, P.V.Arszman, Eur.Pat, (2005), EP1518942.
- [Bal07] P.B. Balbuena et al._ Texas A&M University
- [Ahn02] S. Y. Ahn, S. J. Shin, H. Y. Ha, S. A. Hong, Y. C. Lee, T. W. Lim, I. H. Oh, J. Power Sources 106 (2002) 295.
- [Ant00] O. Antoine, R. Durand, J. Applied Electrochemistry 30 (2000) 839-844
- [Ant03] E. Antolini, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2995
- [Ara88] J. Aragane, H. Urushibata, T. Murahashi, J. Appl. Electrochem., 135 (1988) 844.
- [Bat06] O. A. Baturina, S. R. Aubuchon, K. J. Wynne, Chem. Mater. 18 (2006) 1498
- [Bet73] J. Bett, J. Lundquist, E. Washingtonand, P. Stonehart, Electrochim Acta. 18 (1973) 343.
- [Bet76] J. A. S. Bett, K. Kinoshita, P. Stonehart, J. Catal., 41 (1976) 124
- [Ble05] M. J. Bleda-Martinez, J. A. Macia-Agullo, D. Lozano-Castello, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano Carbon 43 (2005) 2677–2684

- [Blu72] K. F. Blurton, P. Greenburg, G.H. Oswin and D.R. Rutt, *J.Electrochem. Soc.* 119 (1972) 559.
- [Blu78] K. F. Blurton, H. R. Kunz, D. R. Rutt, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 183.
- [Bre78] L. J. Bregoli, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 489.
- [Cho08] S.M.Choi, J.H.Kim, J.Y.Jung, E.Y.Yoon, W.B.Kim, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 5804.
- [Col04] H. R. Colon-Mercado, H. Kim, B. N. Popov, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 795–799
- [Col06] H. R. Colon-Mercado, B. N. Popov, *J. Power Sources* 155 (2006) 253–263
- [Col95] F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, *J. Catal.* 154 (1995) 299
- [Dar05] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A242
- [Deb03] M.K.Debe, W.Vielstich, A.Lamm, H.A.Gasteiger, "Handbook of fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications, Chapitre 45, JohnWiley&Son (2003), 576.
- [Deb07] M.K.Debe-3M Company, Presentation DOE HFCIT Kick off Meeting (2007).
- [Duc76] R. Ducros and R. P. Merril, *surf. Sci.* 55 (1976) 227
- [Fer05] P. J. Ferreira, G. J. La, O. Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S.Kocha, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2256.
- [Fow02] M. Fowler, J.C. Amphlett, R.F. Mann, B. A. Peppley, P.R. Roberge, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 5 (2002) 255
- [Gas04] H.A.Gasteiger, J.E.Panels, S.G.Yan, *J.Power Sources*, 127, (2004), 162
- [Gas05] H. A. Gasteiger, S. Kocha, B. Sompalli, F.Wagner, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005)
- [Gui07] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, *J. Electroanal. Chem* 599 (2007) 111-120
- [Har69] R. V. Hardeveld and A.V. Montfoort, *surf. Sci.* 4 (1969) 396.
- [Hel85] L.Helm, L.I.Helding, A.E.Marbach, *Inorg.Chem*, 24, (1985), 1719-1721.
- [Hie00] J.C.Hierso, R.Feurer, P.Kalck, *Chem Mater.*, 12, (2000), 390-399.
- [Hie98] J.C.Hierso, R.Feurer, J.Poujardieu, Y.Kihn, P.Kalck, *J.Mol.Catal.*, 135, (1998), 321-325.
- [Hiers98] J.C.Hierso, P.Serp, R.Feurer, P.Kalck, *Appl.Organomet.Chem*, 12, (1998), 161-172.
- [Hir01] M.Hiratani, T.Nabatame, Y.Matsui, K.Imagawa, S.Kimura, *J.Electrochem.Soc*, 148, (2001), C524-C527.
- [Hon88] A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 355.
- [Kan04] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, and T. D. Jarvi, *J.Electrochem. Soc.* 151 (2004) E125.
- [Kin88] K. Kinoshita, *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley and Sons, New York (1988).
- [Kin92] K. Kinoshita, 'Electrochemical Oxygen Technology', (John Wiley et sons Inc. Editeurs), New York, (1992).
- [Kum89] R.Kumar, S.Roy, M.Rashidi, R.J.Puddephatt, *R.J.Polyhedron*, 8, (1989), 551-553.
- [Kwo97] J.H.Kwon, S.G.Yoon, *Thin Solid Films*, 303, (1997), 136-142.
- [Kwon97] J.H.Kwon, S.G.Yoon, *J.Electrochem.Soc.*, 144, (1997), 2848-2854.
- [Lee98] J.M.Lee, C.S.Hwang, H.J.Cho, C.G.Suk,, H.J.Kim, *J.Electrochem Soc*, 145, (1998), 1066-1069.
- [Liu04] J. G. Liu, Z. H. Zhou, X. X. Zhao, Q. Xin, G. Q. Sun, B. L. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 134.
- [Mail07] F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guétaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming. *Electrochim. Acta* 53 (2007) 811–822.
- [Mar47] E.C.Marboe, *US.Pat.* (1947), US2430520
- [Mar94] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B.DCahan, E. B. Yeager, *J.Electroanal. Chem* 377 (1994) 249
- [Mat04] M. Mathias, H. Gasteiger, R. Makharia, S. Kocha, T. Fuller, J. Pisco, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 228 (2004) U653.
- [Mey02] J. Meyers, R. Darling, 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Salt Lake City, (2002) Abstract 856.
- [Muk98] S. Mukerjee, and J. Breen, *J. Electroanal.Chem.*448 (1998) 163
- [Nix91] B.Nixon, P.R.Norton, E.C.Ou, R.J.Puddephatt, S.Roy, P.A.Young, *Chem.Mater*, 3, (1991), 222-224.
- [Peu86] M. Peuckert, T.Yoneda, R.A. Dalla Betta and M.Boudart, *J Electrochem. Soc.* 113 (5) (1986) 944-947.
- [Ral02] T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Met. Rev.* 46 (2002) 117.
- [Ran73] M.Rand, *J.Electrochem.Soc*,120, (1973), 686-693.
- [Roe04] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A19
- [Rui07] demande de brevet déposée le 02 mai 2007 avec une extension PCT le 29 avril 2008 : « procédé et dispositif de préparation d'un revêtement multicouche sur un substrat », J.C.Ruiz, B.Fournel, S .Thollon, S.Donet.
- [Sha06] Y.Shao, G.Yin, J.Wang, Y.Gao, P.Shi, *J.Power Sources*, 161, (2006),47.
- [Sha07] Y. Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, J. Power Sources 171 (2007) 558–566

- [Shao06] Y. Y. Shao, G. P. Yin, Y. Z. Gao, P. F. Shi, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1093
- [Shaoy06] Y. Y. Shao, G. P. Yin, J. Zhang, Y. Z. Gao, Electrochim. Acta 51 (2006) 5853
- [Sir04] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, J. Power Sources 126 (2004) 41
- [Ste05] D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 152, (2005) A2309
- [Tan04] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, J. Power Sources 130 (2004) 42.
- [Usd02] U. S. Department of Energy, FY 2002 Progress Report for Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program, Washington, D.C., (2002) 1–18.
- [Wan06] X. P. Wang, R. Kumar, D. J. Myers, Electrochem. Solid-State Lett. 9, (2006) A225
- [Wan07] G.P.Yin, J.Zhang, Z.B.Wang, Y.Z.Gao, Electrochimica Acta, 52 (2007), 7042.
- [Wil03] M. Wilson, H. Garzon, K. Sickafus, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2872. E. Antolini, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2995.
- [Wil84] J. Willsau, J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem. 161 (1984) 93.
- [Wil93] M. Wilson, H. Garzon, K. Sickafus, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2872
- [Xie05] J. Xie, D. Wood, D. Wayne, T. Zawodzinski, P. Atanassov, R. Borup, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A104.
- [Xiew05] J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1011.
- [Yas06] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 746
- [Zel67] H. . Zeliger, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 144.

Modélisation d'une pile à combustible de type PEMFC intégrant les phénomènes de vieillissement

Elie LAFFLY¹, Marie-Cécile PERA¹, Daniel HISSEL¹, François LAPICQUE²

¹ Institut FEMTO-ST/ENISYS/FCLAB, UMR-6174 CNRS, Université de Franche-Comté

² LSGC UPR 6811 CNRS, Université Nancy

Résumé : Le but de ce travail de recherche est de proposer un modèle de pile à combustible à électrolyte polymère (PEMFC) dédié à l'étude du vieillissement. Le modèle donne la valeur de la tension de pile en fonction du courant et prend en compte le vieillissement. Les comportements statique et dynamique sont pris en compte afin de pouvoir prédire l'évolution de la tension pour différentes sollicitations en courant (sinus, créneaux...). Le vieillissement est pris en compte dans l'observation de l'évolution des paramètres du modèle au cours de la durée de vie de la pile. Ces paramètres sont estimés grâce à des mesures de la courbe de polarisation et de plusieurs spectres d'impédance à différents instants. L'approche analytique du modèle permet d'observer l'évolution des phénomènes physiques responsables du comportement de la pile au cours du temps. Il est ainsi possible d'obtenir des conclusions quant à l'influence du vieillissement sur la PEMFC.

1. Introduction

Le secteur automobile est aujourd'hui reconnu comme un des responsables du réchauffement climatique. De par l'utilisation de combustibles fossiles, ce secteur est fortement émissif en gaz à effet de serre et notamment en dioxyde de carbone. La résolution des problèmes climatiques dus à l'accroissement de l'effet de serre passe par l'utilisation d'énergies alternatives.

L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique, peut être le maillon d'une chaîne énergétique allant de la production d'énergie depuis une source renouvelable (éolien, hydroélectrique, solaire...) à l'utilisation de cette énergie dans un véhicule. Pour cela, l'utilisation d'une pile à combustible est nécessaire.

En effet, les piles à combustible, notamment celles à membrane polymère (PEMFC), sont des convertisseurs électrochimiques. Elles permettent une production d'énergie électrique (utilisable dans un véhicule) à partir de l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène.

Les durées de vie atteintes par les PEMFC sont encore aujourd'hui trop faibles pour prétendre à une implantation d'un système pile au sein d'un véhicule. Les durées souhaitables pour une voiture personnelle sont de l'ordre de 5000 heures. Des études du vieillissement des PEMFC sont donc à réaliser.

Le but de ce travail est d'établir un modèle de PEMFC intégrant les phénomènes de vieillissement [23]. A ce jour, de nombreuses études concernent la

modélisation de PEMFC. Elles sont basées sur différentes approches. Ainsi, certains modèles se focalisent sur les comportements statiques [2, 14], d'autres sur le comportement dynamique de la PEMFC [5, 6, 7]. Ces modèles se différencient par l'approche utilisée. Celle-ci peut être de type « boîte noire » [17, 18], ou à l'opposé être analytique [12, 13, 15, 16]. Malheureusement, à ce jour, aucun de ces modèles n'inclue le vieillissement.

A) Principe de fonctionnement d'une PEMFC

Une pile à combustible à membrane polymère (PEMFC) est constituée d'un assemblage de plusieurs cellules élémentaires. Ces cellules sont elles même formées d'un ensemble de plusieurs couches (Figure 1). La membrane, tout d'abord, est située au cœur de cette assemblage ; il s'agit de l'électrolyte perméable au transfert des protons H^+ et, par contre, non conducteur d'électrons. Cette membrane est entourée de part et d'autre par deux électrodes composées de carbone et sur lesquelles un dépôt catalytique a été effectué. L'assemblage électrode/membrane/électrode (EME) ainsi formé est emprisonné entre deux couches de diffusion. Ces dernières sont composées d'un matériau poreux permettant la diffusion des gaz réactifs et produits des réactions électrochimiques. Enfin, deux plaques en métal ou en graphite tiennent mécaniquement cet empilement de couches successives. Elles sont

appelées plaques bipolaires et permettent l'acheminement des gaz sur toute la surface de l'EME.

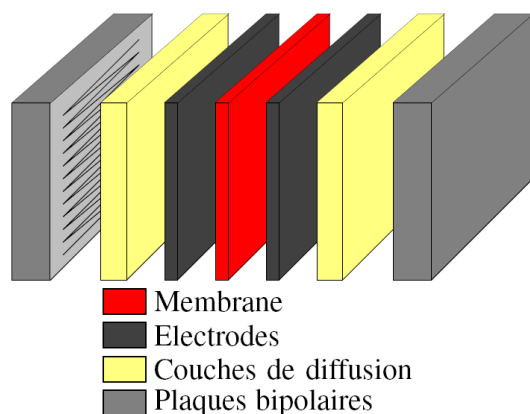


Figure 1 : Une cellule élémentaire d'une PEMFC.

L'énergie électrique produite par la PEMFC est obtenue grâce aux réactions électrochimiques ayant lieu aux deux électrodes de la pile (Figure 2) [1].

D'une part l'hydrogène est fourni du côté anode. Ce dernier est oxydé suivant la réaction électrochimique (1). Les protons H^+ traversent alors l'électrolyte tandis que les électrons transitent au travers d'un circuit électrique externe (charge). Ces derniers peuvent alors réagir avec l'oxygène fourni à la cathode suivant la réaction électrochimique (2). L'eau produite est évacuée en sortie de pile. La réaction globale de ce processus est donnée par l'équation (3).

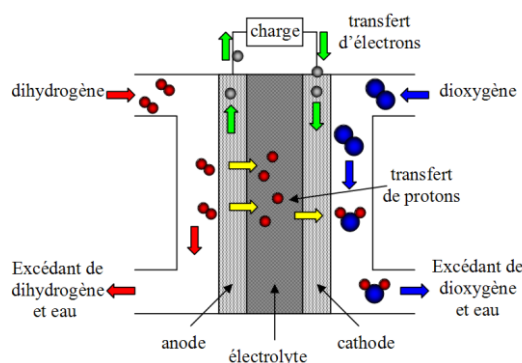
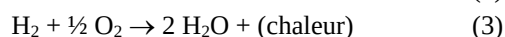
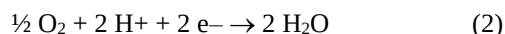


Figure 2 : Les réactions chimiques au sein d'une PEMFC.

Une PEMFC est donc un système complexe mettant en jeu des phénomènes multi physiques issus des domaines de l'électrochimie, de la fluïdique, de la thermique, de l'électricité.

B) Stratégie de modélisation

Afin d'étudier le vieillissement d'une PEMFC, ce travail propose un modèle de pile intégrant les phénomènes physiques entrant en compte dans le comportement d'une pile et dans son vieillissement. Cette étude se focalise sur trois domaines que sont l'électrochimie, la fluïdique et l'électricité.

Il s'agit ici d'établir dans un premier temps un modèle décrivant et quantifiant l'influence de ces phénomènes sur les comportements statique et dynamique de la PEMFC à un instant donné de sa durée de vie.

Dans une seconde étape, le temps de vieillissement sera intégré au modèle afin d'observer l'influence du vieillissement sur l'évolution de ces phénomènes.

2. Modélisation à un instant fixe

A) Modélisation quasi-statique

Par le modèle quasi statique, il est question d'observer le comportement de la pile lors d'un régime stabilisé pour différents courant fournis. Cette partie repose donc sur la mesure de tension en régime permanent pour une gamme de courant allant du point 0A au courant nominal. Cette mesure permet de tracer l'évolution de la tension statique moyenne par cellule (U_{DC}) en fonction de la densité de courant (J_{DC}). Il s'agit de la courbe de polarisation (Figure 3).

Différents phénomènes physiques sont observables sur différentes zones de cette courbe. A bas courant, il s'agit de la zone où les phénomènes d'activation sont dits « prédominants » ; la chute de tension importante est principalement due à la perte d'énergie nécessaire à l'activation des réactions électrochimiques. Dans la gamme des moyens courants, la décroissance de tension est relativement linéaire en fonction du courant ; Cela s'explique par la prédominance de pertes ohmiques dues principalement à la résistance de la membrane. Enfin, à fort courant la décroissance de tension est brutale. Dans cette zone de fonctionnement, les phénomènes de diffusion prédominants induisent une chute des concentrations des réactifs et limitent ainsi les réactions électrochimiques.

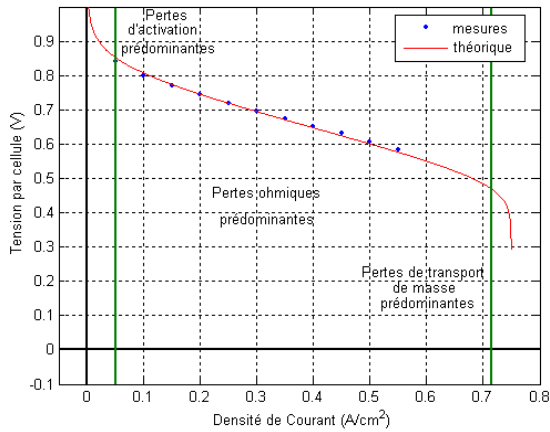


Figure 3 : Les phénomènes physiques observables sur une courbe de polarisation.

Ces phénomènes sont modélisés par l'équation (4), avec E_0 la tension à vide, r la résistance interne de pile, η_a et η_c les chutes de tension à l'anode et à la cathode. Ces deux derniers termes modélisent les phénomènes d'activation et de diffusion au deux électrodes. Ils suivent les fonctions décrites par les équations (5) et (6). Ces fonctions sont déduites de la loi de Tafel [1]. Les termes b_a et b_c sont les paramètres de Tafel ; ils modélisent, avec les densités de courant d'échange j_{0a} et j_{0c} contenues dans la fonction $\text{asinh}(x)$, l'activation des réactions électrochimiques aux deux électrodes. La diffusion n'est ici prise en compte qu'à la cathode, car elle est nettement plus prédominante que celle à l'anode. Elle est représentée par la densité de courant limite j_{Lc} . Les pertes ohmiques sont modélisées par le terme de résistance interne de pile r . La tension quasi-statique de pile est alors donnée suivant la fonction décrite par l'équation (7).

$$U_{DC} = E_0 - r \cdot J_{DC} - \eta_a - \eta_c \quad (4)$$

$$\eta_a = \frac{1}{b_a} \cdot \text{asinh} \left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0a}} \right) \quad (5)$$

$$\eta_c = \frac{1}{b_c} \cdot \text{asinh} \left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0c} \cdot \left(1 - \frac{J_{DC}}{j_{Lc}} \right)} \right) \quad (6)$$

$$U_{DC} = E_0 - r \cdot J_{DC} - \frac{1}{b_a} \cdot \text{asinh} \left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0a}} \right) - \frac{1}{b_c} \cdot \text{asinh} \left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0c} \cdot \left(1 - \frac{J_{DC}}{j_{Lc}} \right)} \right) \quad (7)$$

B) Modélisation dynamique

Dans la section précédente, il était question du comportement quasi-statique d'une PEMFC. On se focalise maintenant sur le comportement dynamique. Il s'agit de modéliser l'évolution de la tension lors d'une évolution dynamique du courant de pile. La modélisation de ce comportement dynamique repose sur la mesure de l'impédance dynamique de la pile.

Cette impédance est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique [3, 4]. Les mesures sont faites en mode galvanostatique, c'est-à-dire que le courant est imposé et la tension est mesurée, afin de respecter la nature capacitive d'une pile à combustible en tant que source électriques (Figure 4). Pour ce faire, un courant de polarisation est imposé à la pile. On a alors une densité de courant statique J_{DC} et une tension résultante U_{DC} . Ensuite, une densité de courant sinusoïdale J_{AC} est ajoutée à la valeur continue. Il en résulte alors une composante alternative notée ici $-U_{AC}$ s'ajoutant à la tension. On peut ainsi calculer l'impédance de la pile comme étant le rapport de ces deux composantes alternatives. L'impédance de pile Z_{PEM} est alors déduite suivant l'équation suivante (8).

$$Z_{PEM}(p) = \frac{U_{AC}(p)}{J_{AC}(p)} \quad (8)$$

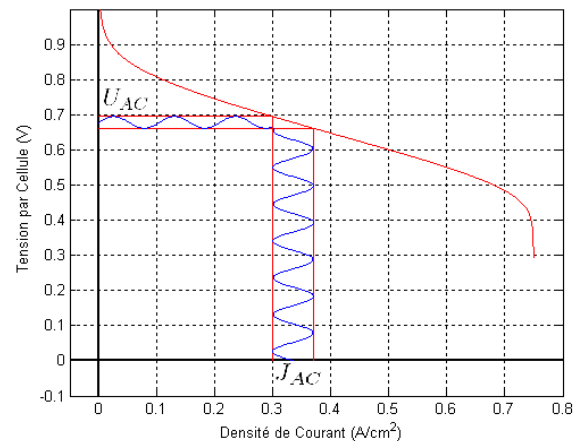


Figure 4 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La mesure est répétée pour une large gamme de fréquences. Cela nous permet de tracer la valeur de l'impédance de pile dans le domaine de Nyquist (Figure 5). La forme du spectre d'impédance obtenu est représentative des phénomènes physiques ayant lieu au sein de la pile.

A basse fréquence ($>1\text{Hz}$) les phénomènes de diffusion convection des réactifs sont prédominants. A moyenne fréquence ($1\text{Hz} < f < 1\text{kHz}$), les phénomènes d'activation sont observables. Les phénomènes d'accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte apparaissent également et donnent à la pile son comportement capacitif ; d'où la notion de capacité de double couche. Autour de 1kHz , l'impédance a un comportement résistif dû à la résistance de membrane. Enfin, le comportement inductif dans les hautes fréquences ($>1\text{kHz}$) est dû à l'inductance des connecteurs.

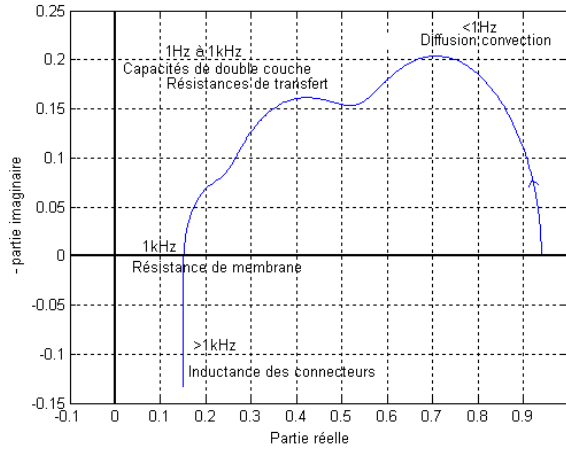


Figure 5 : Tracé de l'impédance de pile dans le domaine de Nyquist.

Afin de modéliser ces phénomènes physiques de différentes natures, il a été choisi de les approcher par un circuit électrique ayant la même impédance [22]. La tension dynamique U_{AC} est alors calculée comme étant la réponse de ce circuit équivalent traversé par le courant J_{AC} . Ce circuit est constitué de deux résistances de transfert anode et cathode R_{ta} et R_{tc} , de deux capacités de double couche C_{dca} et C_{dcc} , d'une résistance de membrane R_m d'une impédance de diffusion convection à la cathode W_{Oc} et d'une inductance des connecteurs L_{con} . Il n'y a pas d'impédance de diffusion convection à l'anode, car la valeur de cette dernière est suffisamment faible, par rapport à celle de la cathode, pour être supposée comme nulle. Cela s'explique par les grandes différences de débit en gaz entre les deux électrodes.

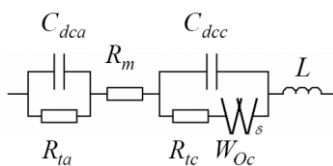


Figure 6 : Schéma électrique équivalent de l'impédance de pile.

Il est à noter que la valeur de l'impédance de diffusion convection à la cathode suit l'équation (9).

$$W_{Oc}(p) = R_{Oc} \cdot \frac{\tanh(\sqrt{\tau_{Oc} \cdot p})}{\sqrt{\tau_{Oc} \cdot p}} \quad (9)$$

Certains des paramètres du schéma électrique équivalent (R_{ta} , R_{tc} , R_{Oc} et τ_{Oc}) dépendent du point de fonctionnement et donc du courant statique J_{DC} . Ils sont donc estimés d'après les mesures en fonction des équations (10) à (13). Les autres paramètres (C_{dca} , C_{dcc} , R_m et L_{con}) sont supposés constants en fonction du point de fonctionnement statique.

$$R_{ta} = \frac{1}{b_a \cdot 2 \cdot j_{0a} \cdot \sqrt{\left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0a}}\right)^2 + 1}} \quad (10)$$

$$R_{tc} = \frac{1}{b_c \cdot \left(2 \cdot j_{0c} \cdot \left(1 - \frac{J_{DC}}{J_{Lc}}\right)\right) \cdot \sqrt{\left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0c} \cdot \left(1 - \frac{J_{DC}}{J_{Lc}}\right)}\right)^2 + 1}} \quad (11)$$

$$R_{Oc} = \frac{1}{b_{Oc} \cdot 2 \cdot j_{0Oc} \cdot \sqrt{\left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_{0Oc}}\right)^2 + 1}} \quad (12)$$

$$\tau_{Oc} = \frac{k_{Oc}}{J_{DC}} \quad (13)$$

C) Couplage petits et grands signaux

Les deux sections précédentes aboutissent à deux modèles de piles donnant la valeur des tensions statique et dynamique par cellule en fonction des densités de courant de pile. Dans cette section, le couplage de ces deux modèles est présenté.

Afin de réaliser ce couplage petits et grands signaux, le modèle global suivant est présenté (Figure 7).

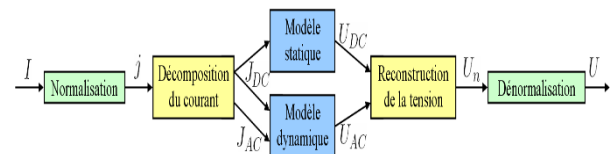


Figure 7 : Modèle d'une PEMFC intégrant les comportements statique et dynamique.

Les blocs de normalisation et de dénormalisation placés respectivement en entrée et en sortie du modèle sont utilisés afin de convertir premièrement le courant de pile en densité de courant par unité de surface (cm^2) et deuxièmement les tensions par cellule en tension de pile.

Le bloc de décomposition du courant permet d'obtenir, à partir de la valeur de densité de courant de pile j , les valeurs des densités de courants statique et dynamique (J_{DC} et J_{AC}). Le signal J_{DC} , étant une image du point de fonctionnement de la PEMFC, montre la lente évolution des paramètres de la pile. Il est calculé d'après un filtrage de la densité de courant totale de la pile (14).

La densité de courant dynamique est ensuite déduite d'après l'équation (15)

$$J_{DC}(p) = \frac{1}{1 + \tau_{filt} \cdot p} \cdot j(p) \quad (14)$$

$$J_{AC} = j - J_{DC} \quad (15)$$

Les deux modèles statique et dynamique développés précédemment nous donnent alors, à partir des deux signaux J_{DC} et J_{AC} , une valeur des tensions statique

et dynamique U_{DC} et U_{AC}

La tension par cellule est finalement déduite d'après l'équation (16). La présence du signe négatif devant la tension dynamique s'explique par la convention récepteur choisie pour le schéma électrique équivalent de l'impédance dynamique.

$$U = U_{DC} - U_{AC} \quad (16)$$

3. Intégration du vieillissement

Le modèle décrit par la figure 7 ne prend pas en compte le temps de fonctionnement de la pile. Afin d'intégrer le vieillissement à la modélisation, des entrées « temps de vieillissement » t_{vieil} représentant l'âge de la pile en heures sont ajoutées au modèle (Figure 8).

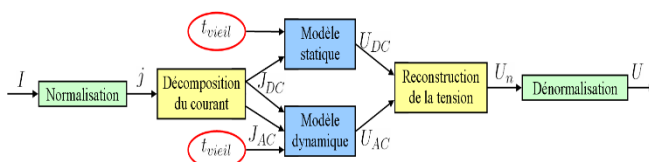


Figure 8 : Modèle d'une PEMFC intégrant le vieillissement.

La nouvelle variable est prise en compte au travers d'une loi de variation donnant chacun des paramètres du modèle précédent (E_0 , b_a , b_c , j_{0a} ,

j_{0c} , j_{Lc} , b_{Oc} , j_{0Oc} , k_{Oc} , C_{dca} , C_{dcc} , R_m et L_{con})

en fonction de t_{vieil} . Les paramètres seront alors estimés d'après une fonction polynomiale d'ordre 2 décrite par l'équation (17).

$$param = f(t_{vieil}) = a \cdot t_{vieil}^2 + b \cdot t_{vieil} + c \quad (17)$$

On se contente ici d'un ordre 2 car les estimations des paramètres reposent sur des mesures faites au cours de la durée de vie de la pile (section VI.A). Le nombre de mesures (ici 8) est alors trop faible pour nous permettre l'utilisation d'un ordre supérieur.

4. Mesures et estimation des paramètres

A) Pile à combustible et système pile considérés

La PEMFC utilisée pour cette étude est constituée de 5 cellules élémentaires. Sa surface active est de 350 cm^2 . Son courant nominal est de 250 A soit $0,71 \text{ A/cm}^2$. Son point de fonctionnement se caractérise par sa température (70°C), ses pressions anodique et cathodique (1600 mbar) et ses facteurs de stoechiométrie aux deux électrodes ($FSA=2$ et $FSC=2$). Les facteurs de stoechiométrie correspondent au rapport des quantités de réactifs injectées dans la pile sur les quantités utilisées dans les réactions électrochimiques. Pour un tel point de fonctionnement, la puissance produite par cette pile à combustible est alors de l'ordre de 850 W au début de sa durée de vie.

La pile est placée au cœur d'un banc d'essai contrôlé et instrumenté afin d'une part de maintenir le point de fonctionnement choisi pour la pile à combustible et d'autre part afin d'effectuer toutes les mesures nécessaires à notre application [21].

B) Mesures effectuées

Afin de paramétrer notre modèle, différentes mesures sont effectuées. Dans un premier temps, une courbe de polarisation est mesurée pour un courant allant de 0 A au courant nominal (250 A) avec un pas de 5 A.

Des spectres d'impédance sont aussi mesurés pour différents points de fonctionnement (70 A, 150 A et 250 A) afin de pouvoir déterminer l'évolution des paramètres dynamiques. Un essai sous sollicitation en courant de forme échelon est aussi effectué dans le but de déterminer la constante de temps du filtre de décomposition du courant.

C) Estimation des paramètres du modèle dynamique

Dans un premier temps, les paramètres du modèle analytique sont estimés d'après les mesures des spectres d'impédance électrochimique. Pour cela, une régression non linéaire par la méthode de Gauss-Newton est effectuée afin de faire correspondre la fonction de transfert du schéma électrique équivalent aux mesures effectuées (Figure 9).

Un jeu de paramètres (R_{ta} , R_{tc} , R_{Oc} , τ_{Oc} , C_{dca} , C_{dcc} , R_m et L_{con}) est alors obtenu pour chacun des trois spectres d'impédance mesurés aux trois différents points de fonctionnement.

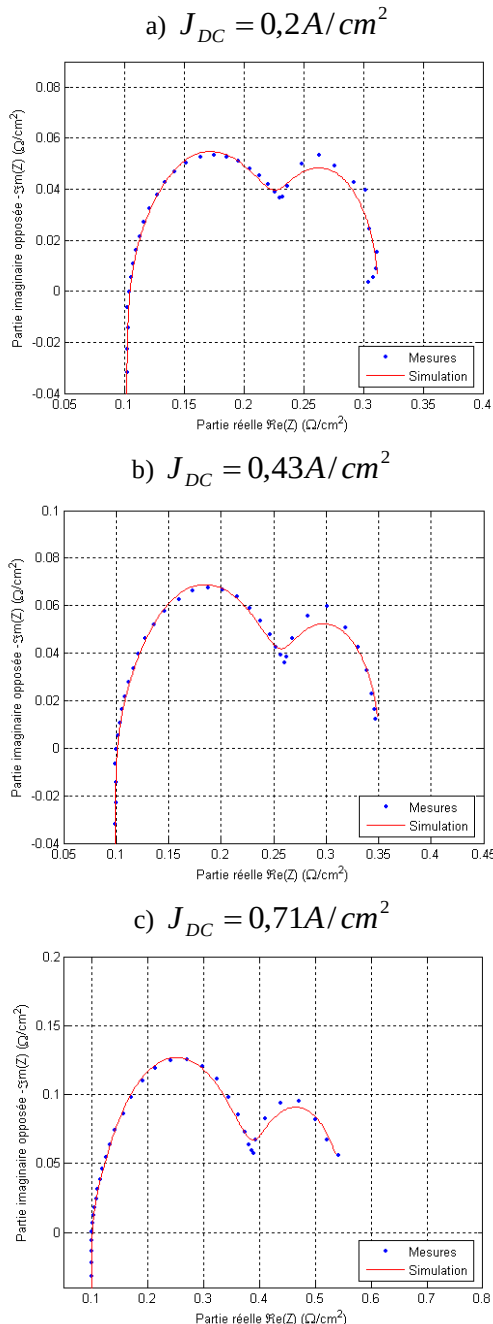


Figure 9 : Mesure des spectres d'impédance et résultat d'estimation des paramètres du modèle dynamique.

Dans une seconde étape, les paramètres b_a et j_{0a} sont déduits d'une régression non linéaire sur les trois estimations de la résistance R_{ta} et avec la fonction définie par l'équation (10) (Figure 10.a). De la même façon, b_{Oc} et j_{0Oc} sont estimés depuis les valeurs de R_{Oc} précédemment calculées et avec la fonction (12) (Figure 10.b) et k_{Oc} est déduit d'après les mesures de τ_{Oc} et la fonction (13) (Figure 10.c). Les différentes valeurs trouvées pour ces paramètres sont données dans le Tableau 1.

D) Estimation des paramètres du modèle statique

L'estimation des paramètres du modèle statique repose sur plusieurs étapes :

Etape 1 : Le paramètre r est supposé égal à la valeur de résistance de membrane R_m

Etape 2 : Une première régression non linéaire est effectuée afin de faire correspondre la fonction (18) à la mesure de la courbe de polarisation (Figure 10.d). Le terme η prenant alors en compte les deux chutes de tensions anode et cathode (19). La valeur du paramètre E_0 est alors estimée.

$$U_{DC} = E_0 - r \cdot J_{DC} - \frac{1}{b} \cdot \operatorname{asinh} \left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_0 \cdot \left(1 - \frac{J_{DC}}{j_L} \right)} \right) \quad (18)$$

$$\eta = \eta_a + \eta_c = \frac{1}{b} \cdot \operatorname{asinh} \left(\frac{J_{DC}}{2 \cdot j_0 \cdot \left(1 - \frac{J_{DC}}{j_L} \right)} \right) \quad (19)$$

Etape 3 : Grâce aux valeurs trouvées précédemment pour b_a et j_{0a} , il est possible de calculer la chute de tension anodique η_a suivant l'équation (5) (Figure 10.e).

Etape 4 : la valeur de la chute de tension cathodique η_c est calculée d'après la courbe de polarisation grâce à l'équation suivante (20) (Figure 10.e).

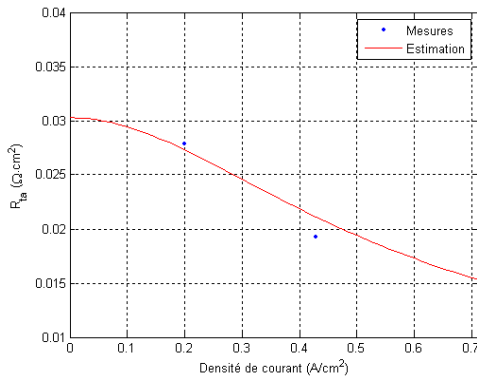
$$\eta_c = E_0 - r \cdot J_{DC} - \eta_a - U_{DC} \quad (20)$$

Etape 5 : Une dernière régression est alors effectuée pour faire correspondre la fonction (6) aux valeurs de

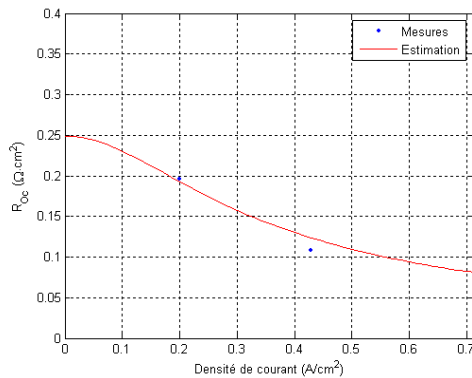
η_c calculées dans l'étape 5. Cela nous donne alors les valeurs des paramètres b_c , j_{0c} et j_{Lc} (Figure 10.f).

Les paramètres E_0 , r , b_a , b_c , j_{0a} , j_{0c} et j_{Lc} estimés nous permettent alors de calculer la tension statique de pile en fonction de la densité de courant en suivant l'équation (7) (Figure 10.g). Les différentes valeurs trouvées pour ces paramètres sont données dans le Tableau 1.

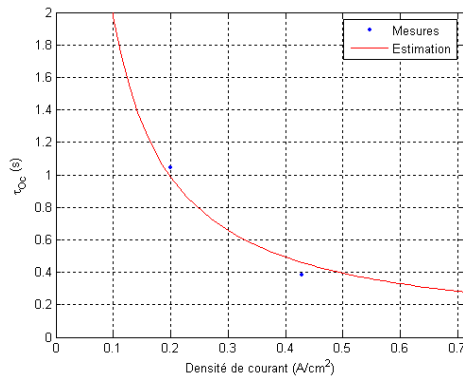
a) Régression sur R_{ta}



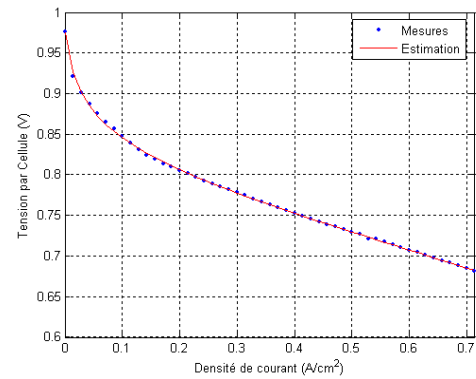
b) Régression sur R_{Oc}



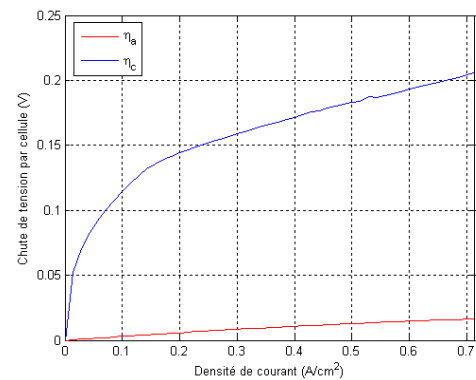
c) Régression sur τ_{Oc}



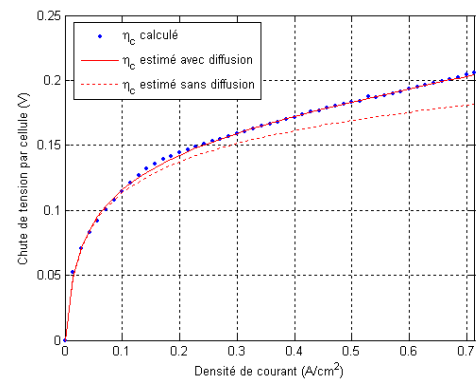
d) Régression sur la courbe de polarisation



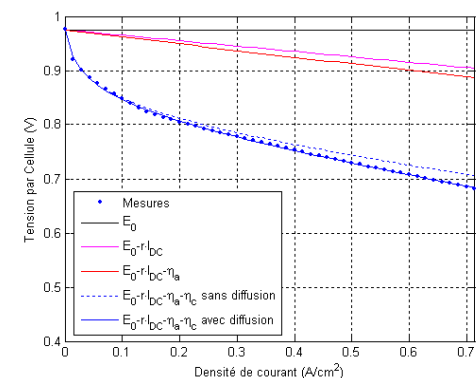
e) Calcul de η_a et η_c



f) Régression sur η_c



g) Calcul final de la tension statique



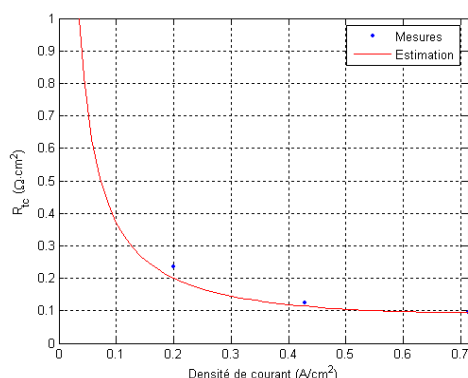
h) Validation sur R_{tc} 

Figure 10 : Résultat d'estimation des paramètres du modèle

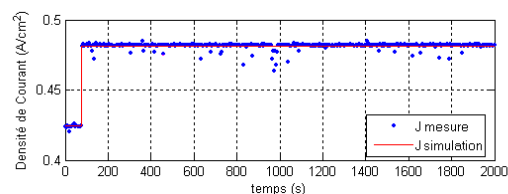
Tableau 1 : Résultat de l'estimation des paramètres du modèle

paramètre	valeur	unité
b_a	$7,916 \cdot 10^1$	V^{-1}
j_{0a}	$2,087 \cdot 10^{-1}$	A/cm^2
b_{Oc}	$1,640 \cdot 10^1$	V^{-1}
j_{0Oc}	$1,226 \cdot 10^{-1}$	A/cm^2
k_{Oc}	$1,976 \cdot 10^{-1}$	$A \cdot s/cm^2$
C_{dca}	$3,761 \cdot 10^{-2}$	F/cm^2
C_{dcc}	$3,210 \cdot 10^{-2}$	F/cm^2
R_m ou r	$9,962 \cdot 10^{-2}$	$\Omega \cdot cm^2$
L_{con}	$3,756 \cdot 10^{-6}$	$H \cdot cm^2$
E_0	$9,750 \cdot 10^{-1}$	V
b_c	$2,885 \cdot 10^1$	V^{-1}
j_{0c}	$3,809 \cdot 10^{-3}$	A/cm^2
j_{Lc}	1,473	A/cm^2

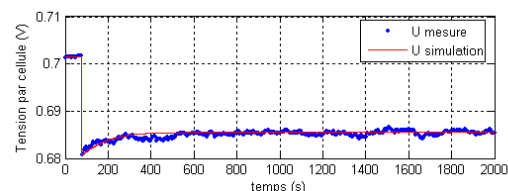
E) Estimation de la constante de temps du bloc de décomposition du courant

La constante de temps du bloc de décomposition du courant est estimée d'après un essai sous sollicitation de type créneau (Figure 11.a et 11.b). On observe alors lors d'une longue période après l'échelon la stabilisation de la tension (Figure 11.c). Cette dernière est du type de la réponse d'un filtre passe bas d'ordre 1. C'est cette observation qui est à l'origine de la structure du bloc de décomposition du courant. Une régression nous permet alors d'estimer la constante de temps de ce filtre. Elle est alors ici estimée à 158s.

a) Evolution de la densité de courant en échelon



b) Réponse en tension



c) Stabilisation de la tension

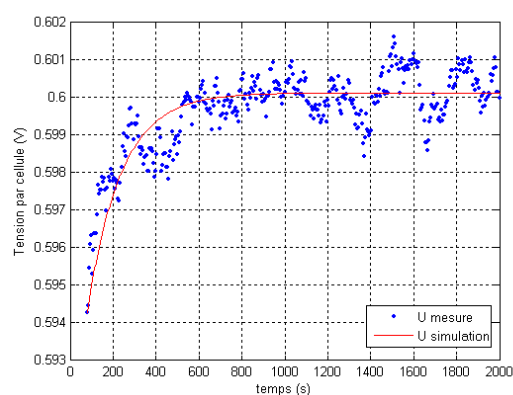


Figure 11 : Réponse d'une PEMFC lors d'une sollicitation échelon

5. Validation du modèle

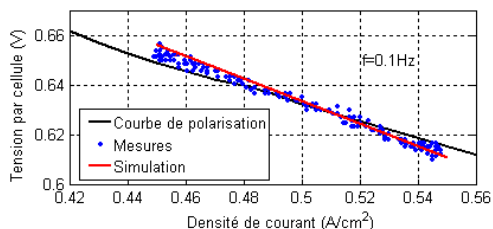
La validation du modèle est possible grâce à la cohérence entre les valeurs calculées pour la résistance de transfert cathode R_{tc} calculée d'après la fonction (11) (Figure 10.h). Les paramètres b_c , j_{0c} et J_{Lc} étant estimés.

Des essais sous sollicitations type sinus et créneau ont aussi été effectués. La cohérence entre les mesures de tension pour différentes fréquences et les résultats de simulation nous permettent de valider le modèle (figure 12.a à 12.j).

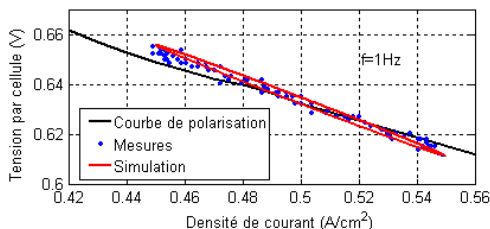
Lors des sollicitations sinusoïdales, il apparaît une hystérésis fermée lors des basses et hautes fréquences. Cette hystérésis est ouverte lors des moyennes fréquences. Cela s'explique par la forme du spectre d'impédance qui passe d'un comportement résistif à basses et hautes fréquences à un comportement capacitif aux moyennes fréquences.

Lors d'une sollicitation de type créneau, l'hystérésis est ouverte uniquement lors des basses fréquences. Cela est dû au comportement capacitif qui filtre les évolutions rapides, lissant ainsi l'évolution de la tension en hautes fréquences.

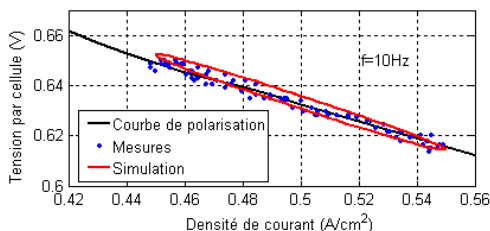
a) Sollicitation de type sinus $f = 0,1\text{Hz}$



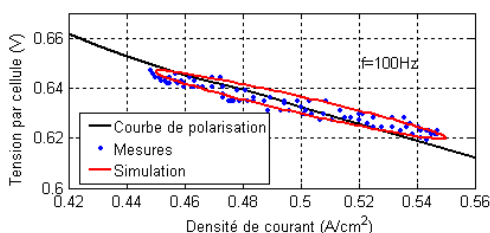
b) Sollicitation de type sinus $f = 1\text{Hz}$



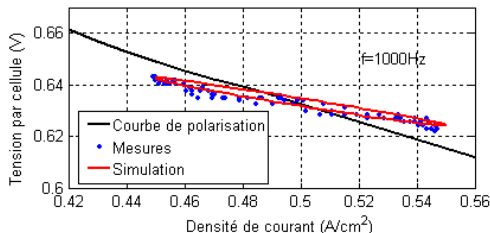
c) Sollicitation de type sinus $f = 10\text{Hz}$



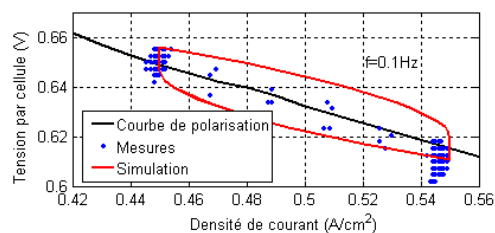
d) Sollicitation de type sinus $f = 100\text{Hz}$



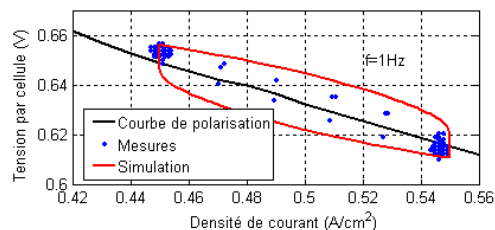
e) Sollicitation de type sinus $f = 1000\text{Hz}$



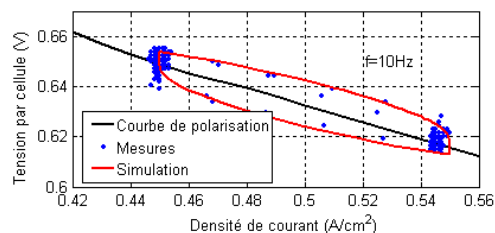
f) Sollicitation de type créneau $f = 0,1\text{Hz}$



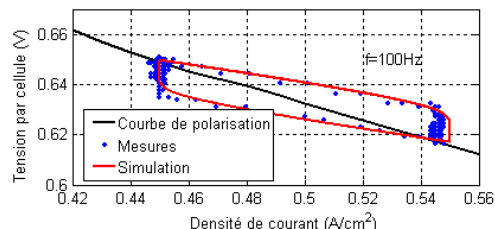
g) Sollicitation de type créneau $f = 1\text{Hz}$



h) Sollicitation de type créneau $f = 10\text{Hz}$



i) Sollicitation de type créneau $f = 100\text{Hz}$



j) Sollicitation de type créneau $f = 1000\text{Hz}$

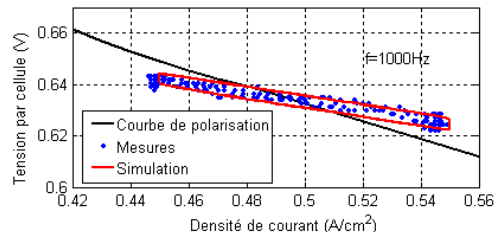


Figure 12 : Résultats de simulation et mesures pour des sollicitations de type sinus et créneau à différentes fréquences.

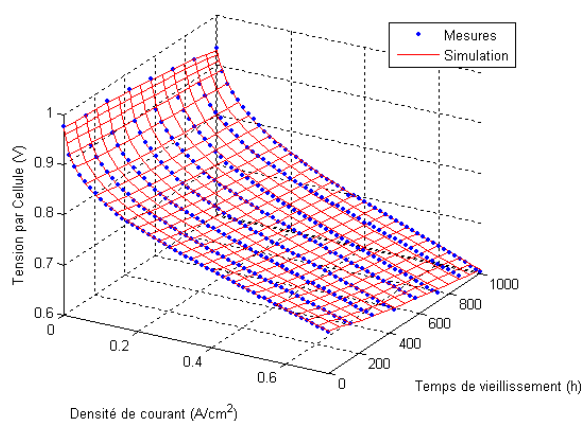
6. Etude du vieillissement

A) Essais longue durée

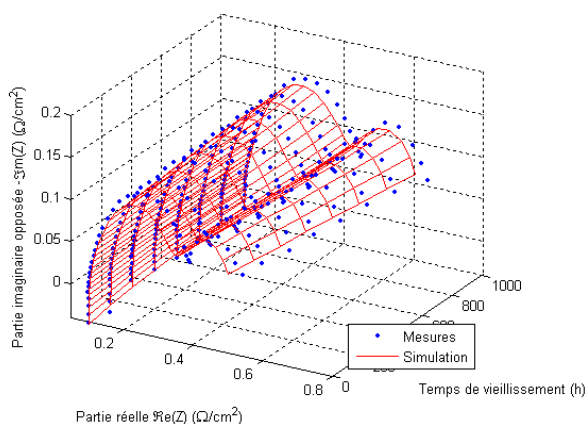
Afin de mesurer l'influence du vieillissement sur la PEMFC, des essais en longue durée (1000 heures) sont effectués. Des mesures de courbes de polarisation et de spectres d'impédance sont faites toutes les 144 heures (Figure 13.a à 13.d). Entre chacune des mesures, la pile est placée à son point de fonctionnement nominal (section 4.A).

Les paramètres du modèle sont estimés pour chacune de ces séries de mesures. Une loi de variation fonction du temps de vieillissement et de forme polynomiale d'ordre 2 est fixée pour chacun des paramètres. Cela permet d'une part d'intégrer le vieillissement au modèle et d'autre part d'observer l'évolution des phénomènes au cours du temps.

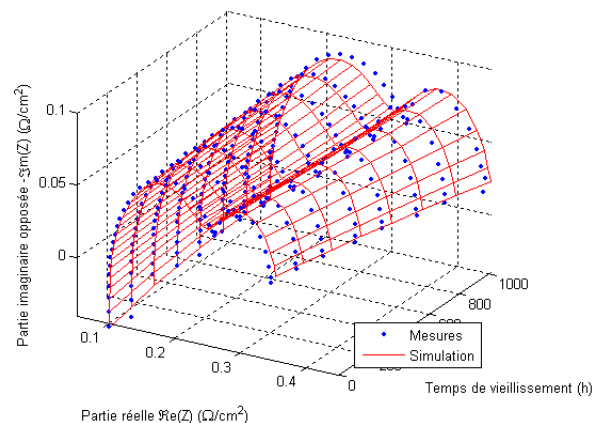
a) Evolution de la courbe de polarisation



b) Evolution du spectre mesure à $J_{DC} = 0,2 A/cm^2$



c) Evolution du spectre mesure à $J_{DC} = 0,43 A/cm^2$



d) Evolution du spectre mesure à $J_{DC} = 0,71 A/cm^2$

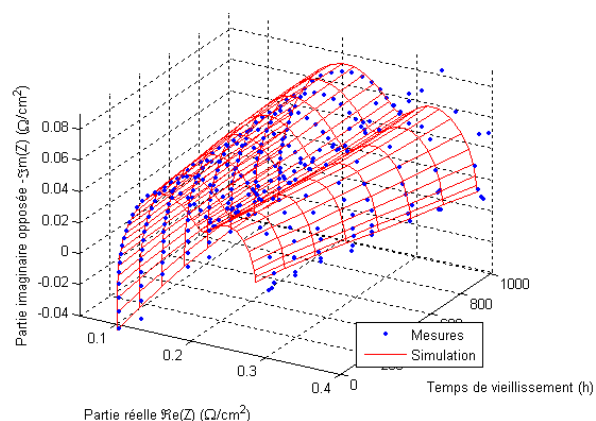


Figure 13 : Evolution de la courbe de polarisation et des spectres d'impédance au cours de la durée de vie de la pile à combustible.

B) Résultats

Les évolutions des paramètres sont montrées par les figures 14.a à 14.m. On observe ainsi l'évolution des phénomènes au cours du temps.

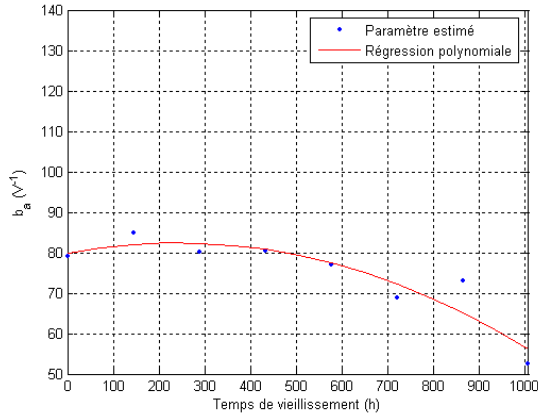
La résistance R_m , en augmentant, montre l'augmentation des pertes ohmiques dans la membrane. Cela reflète une diminution de son contenu en eau due au vieillissement.

Les paramètres b_a , j_{0a} , b_c , j_{0c} montrent une diminution de l'activité catalytique. Cela peut s'expliquer par la diminution de la quantité de catalyseur au cours de la durée de vie de la pile.

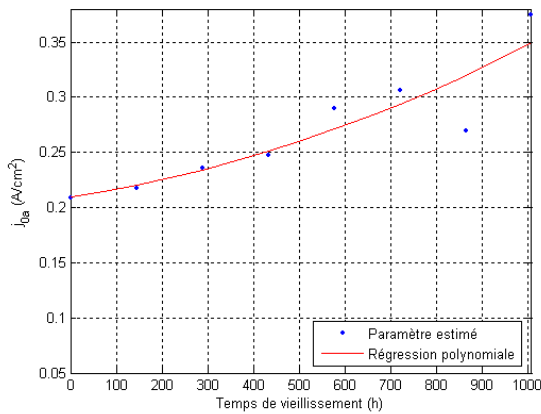
Le phénomène d'accumulation de charges dans les doubles-couches a tendance à diminuer. L'explication de ce phénomène est la tendance des grains de catalyseur à former des agrégats. Ceci diminue

la surface d'échange et donc la capacité de double-couche. Ce phénomène est aussi appelé phénomène de maturation d'Ostwald [20]

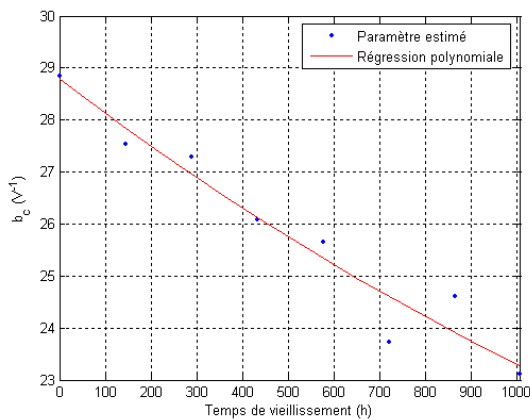
a) Evolution du paramètre b_a



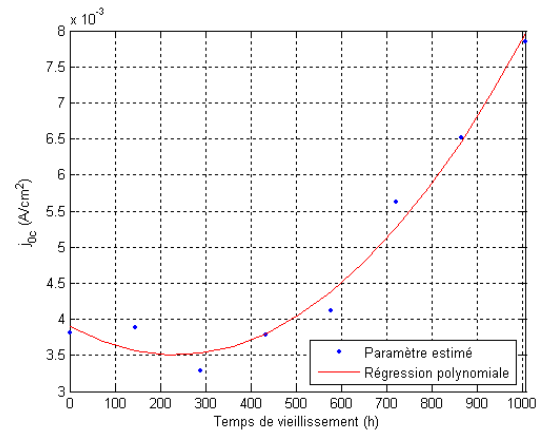
b) Evolution du paramètre j_{0a}



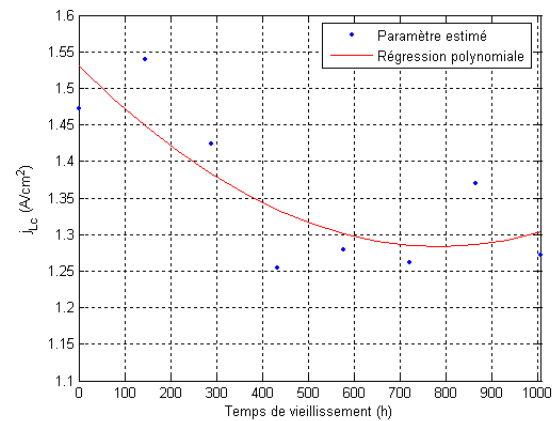
c) Evolution du paramètre b_c



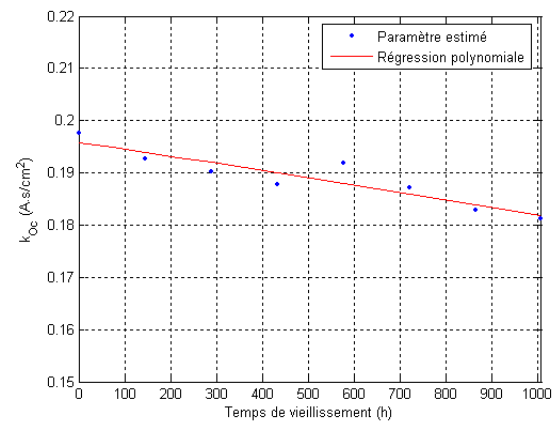
d) Evolution du paramètre j_{0c}

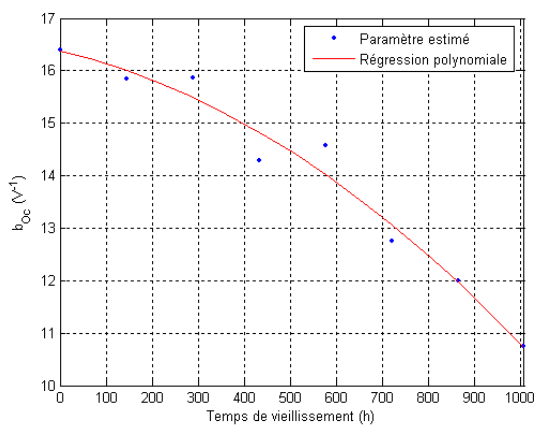
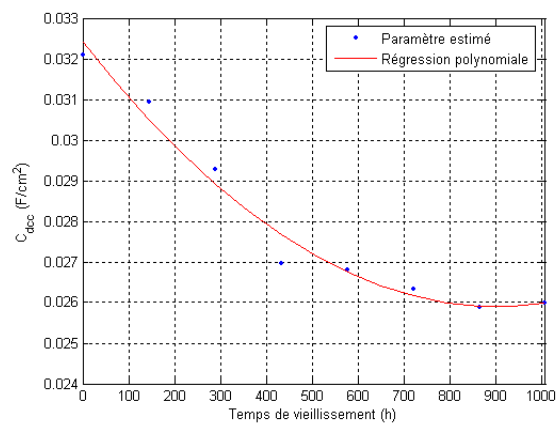
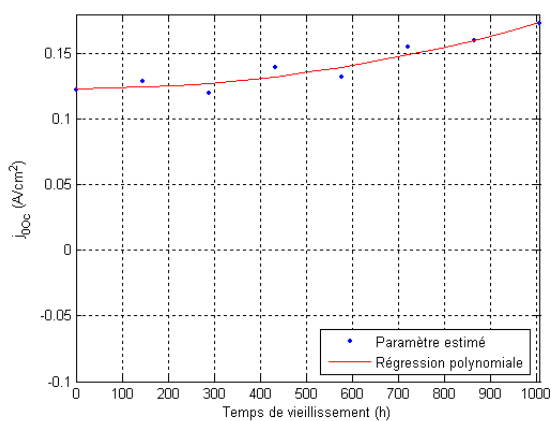
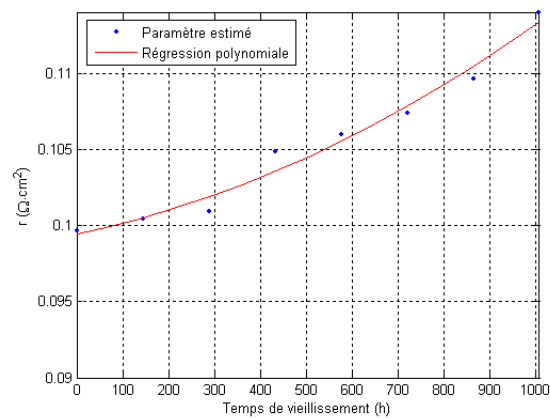
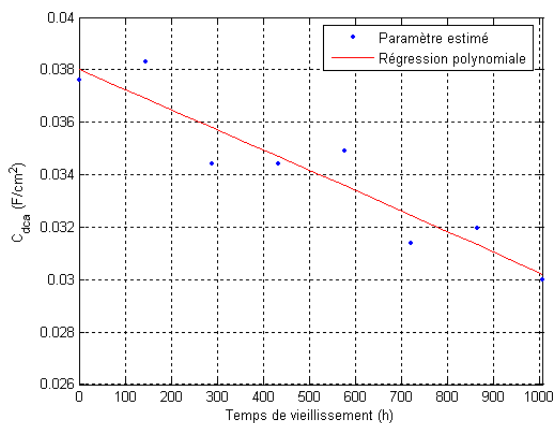
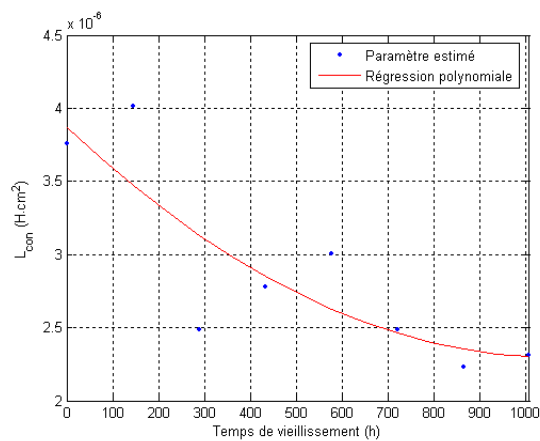


e) Evolution du paramètre j_{Lc}



f) Evolution du paramètre k_{Oc}



g) Evolution du paramètre b_{Oc} j) Evolution du paramètre C_{dcc} h) Evolution du paramètre j_{0Oc} k) Evolution du paramètre R_m ou r i) Evolution du paramètre C_{dca} l) Evolution du paramètre L_{con} 

m) Evolution du paramètre E_0

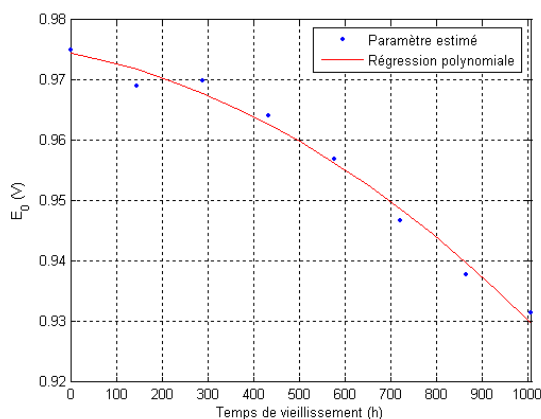


Figure 14 : Evolution des paramètres du modèle au cours du temps.

7. Conclusion

La mise en application à grande échelle de la technologie des PEMFC passe par une augmentation de leur durée de vie. Pour cela, il est nécessaire d'étudier l'influence du vieillissement sur ce type de pile.

Ce travail de recherche se focalise sur l'établissement d'un modèle intégrant le vieillissement. Il décrit les comportements statique et dynamique d'une PEMFC au cours du temps.

Le comportement statique d'une part est étudié par la mesure de la courbe de polarisation. Ce qui permet d'observer les différentes pertes dues aux phénomènes de transfert, ohmique et de transport de masse. Le comportement dynamique est modélisé grâce à l'étude de l'impédance de la pile. Cette dernière est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le modèle dynamique est basé sur une équivalence par schéma électrique de cette impédance. Les phénomènes ohmique, de transfert, de double-couche et de diffusion convection sont ainsi pris en compte.

L'observation de ces phénomènes au cours de la durée de vie de la pile nous permet d'observer l'influence du vieillissement sur la PEMFC. On remarque ainsi quels sont les points critiques de la technologie des PEMFC : la membrane avec son contenu en eau et l'activité catalytique.

Cette étude nous permet d'envisager une intégration temps réel dans une optique de commande ou de diagnostic de système pile à combustible.

8. Bibliographie

- [1] EG&G Technical Services, Inc, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [2] M. Ceraolo, C. Miulli and A. Pozio, *Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electrochemical description*, Journal of Power Sources 113, 2003, pp. 131–144.
- [3] C. Brunetto, G. Tina, G. Squadrito and A. Moschetto, *PEMFC diagnostics and modelling by electrochemical impedance spectroscopy*, Electrotechnical Conference, 2004, MELECON 2004, Proceedings of the 12th IEEE Mediterranean, Vol. 3, May 2004, pp. 1045–1050.
- [4] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Poinson and G. Vitter, *Impedance measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells running on constant load*, Journal of Power Sources 74, 1998, pp. 244–245.
- [5] J. Garnier, M.-C. Pera, D. Hissel, A. De Bernardinis, J.-M. Kauffmann and G. Coquery, *Dynamic behaviour of a proton exchange membrane fuel cell under transportation cycle load*, Industrial Electronics, 2004 IEEE International Symposium on, Vol. 1, May 2004, pp. 329–333.
- [6] J. Garnier, M.-C. Pera, D. Hissel, F. Harel, D. Candusso, N. Glandut, J.-P. Diard, A. De Bernardinis, J.-M. Kauffmann and G. Coquery, *Dynamic PEM fuel cell modelling for automotive applications*, Vehicular Technology Conference, 2003. VTC 2003–Fall, 2003 IEEE 58th, Vol. 5, Oct 2003, pp. 3284–3288.
- [7] C. Wang, M. H. Nehrir and S. R. Shaw, *Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits*, IEEE transactions on energy conversion, Vol. 20, no. 2, June 2006, pp. 442–451.
- [8] W. Friede, S. Rael and B. Davat, *Mathematical model and characterisation of the transient behaviour of a PEM fuel cell*, Power Electronics, IEEE Transactions on, Vol. 19, Issue 5, Sept 2004, pp. 1234–1241.
- [9] A. Rowe and Xianguo Li, *Mathematical modelling of proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power sources, Vol. 102, 2001, pp. 82–96.

- [10] E. Laffly, M.-C. Pera and D. Hissel, *Dynamic Model of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Power Device*, IEEE Conference, 2006, IEEE-IECON'06, 32nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Nov 2004, pp. 466–471.
- [11] Fontes, G.; Turpin, C.; Astier, S.; Meynard, T.A.; *Interactions Between Fuel Cells and Power Converters: Influence of Current Harmonics on a Fuel Cell Stack*, Power Electronics, IEEE Transactions on, Vol. 22, Issue 2, Mar 2007, pp. 670–678.
- [12] Raymond P. Iczkowski and Michael B. Cutlip, *Voltage Losses in Fuel Cell Cathodes*, J. Electrochem. Soc. Vol. 127, pp. 1433, 1980.
- [13] S. J. Ridge, R. E. White, Y. Tsou, R. N. Beaver, and G. A. Eisman, *Oxygen Reduction in a Proton Exchange Membrane Test Cell*, J. Electrochem. Soc. Vol. 136, pp. 1902, 1989.
- [14] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, J. Electrochem. Soc. Vol. 138, pp. 2334, 1991.
- [15] M. Eikerling, Yu. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, and Yu. M. Volfkovich, *Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton-Conducting Membranes*, J. Electrochem. Soc. Vol. 145, pp. 2684, 1998.
- [16] Jung S. Yi and Trung V. Nguyen, *An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc. Vol. 145, pp. 1149, 1998.
- [17] S. Jemei, D. Hissel, M.-C. Péra *Black-box modeling of proton exchange membrane fuel cell generators*, IECON 02, Industrial Electronics Society, IEEE 2002 28th Annual Conference of the, Vol. 2, pp. 1474–1478, 2002.
- [18] S. Jemei, D. Hissel, M.-C. Péra, J.-M. Kauffmann, *Dynamical recurrent neural network towards modeling of on-board fuel cell power supply*, Industrial Electronics, 2004 IEEE International Symposium on, Vol. 1, pp. 471–476, 2004.
- [19] Junbom Kim, Seong-Min Lee, Supramaniam Srinivasan, *Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation*, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 142, Iss. 8, pp. 2670–2674, 1995.
- [20] Kjell Wikander, Henrik Ekström, Anders E.C. Palmqvist, Gööran Lindbergh, *On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance*, Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 24, Page(s) : 6848 – 6855, Août 2007.
- [21] F. Harel, S. Jemei, X. François, M.C. Péra, D. Hissel, J. M. Kauffmann, *Experimental investigations on a PEMFC : a test bench design*, France Deutschland Fuel Cell Conference FDFC'02, Page(s) : 65 – 72, France, 2002.
- [22] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique Electrochimique*, Ed. Hermann (1996).
- [23] Elie Laffly, *Modélisation d'une pile à combustible de type PEMFC intégrant les phénomènes de vieillissement*, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2008.

Matériaux pour le stockage chimique et réversible de l'hydrogène en vue des applications mobiles

Fermin CUEVAS

Fermin.Cuevas@icmpe.cnrs.fr

Equipe de Chimie Métallurgique de Terres Rares,

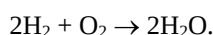
Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182, CNRS.

2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais cedex

Résumé : le remplacement des combustibles fossiles par l'hydrogène dans les véhicules représente un des grands défis de la recherche actuelle. Parmi les verrous à lever, la mise en place d'un système performant pour le stockage de l'hydrogène en amont de l'alimentation de piles à combustible est loin d'être résolue. Dans cet article, nous faisons une revue des matériaux faisant l'objet d'étude pour le stockage chimique et réversible de l'hydrogène. Leurs points forts et faibles sont relevés et comparés par rapport au cahier des charges établi par l'industrie automobile. A ce jour, nous ne disposons pas d'un matériau capable de remplir toutes les performances demandées, même si récemment de grands progrès ont été faits. Des efforts soutenus doivent être poursuivis dans la recherche des nouveaux matériaux mais aussi dans la conception de la voiture elle-même afin de s'adapter à un nouveau type de combustible.

1. Contexte : stockage de l'hydrogène pour l'application mobile.

L'utilisation d'hydrocarbures comme combustible dans les automobiles est en train de devenir un problème majeur. La raréfaction des réserves fossiles et les problèmes environnementaux liés à l'émission de gaz à effet serre obligent gouvernements et industriels à trouver des solutions de remplacement. L'hydrogène, bien qu'il soit une énergie secondaire, car il est pratiquement inexistant dans la nature à l'état élémentaire, est considéré comme une des alternatives les plus prometteuses [1]. L'hydrogène est un élément universel. Il possède 3 fois la densité d'énergie massique contenue dans l'essence (Pouvoir Calorifique Inférieur PCI de 120 MJ/kg contre 44 MJ/kg pour l'essence). De plus, la combustion de l'hydrogène ne produit que de l'eau comme rejet si de l'oxygène pur est utilisé comme comburant :



Bien que l'hydrogène puisse être utilisé comme carburant dans des moteurs à combustion interne, les piles à combustible (PAC) sont le système de choix. La PAC produit de l'énergie électrique par réaction électrochimique, sans combustion. Grâce à leur rendement élevé, l'utilisation des PAC à membrane électrolyte polymère (PEM) est envisagée dans l'application automobile. La température de fonctionnement de ces piles est d'environ 80-90°C.

L'industrie automobile souhaiterait avoir des véhicules propres capables d'avoir une autonomie d'au moins 500 km, ce qui se traduit dans le stockage embarqué de 5 kg d'hydrogène. Or l'hydrogène est l'élément le plus léger (2 g/mol) et, par conséquent, il présente la densité la plus faible dans l'état gazeux. A température et pression ambiante 5 kg d'hydrogène occupent un volume de 56000 l. On comprend alors tout l'intérêt de la recherche d'un stockage de haute densité.

L'hydrogène peut être stocké soit sous forme moléculaire (H_2), ce qu'on appelle stockage physique, soit sous forme atomique (H), ce qu'on appelle stockage chimique [2, 3]. Deux méthodes de stockage physique sont actuellement disponibles sur le marché : l'hydrogène liquide et l'hydrogène comprimé. A pression atmosphérique, l'hydrogène devient liquide à très basse température (20 K, -253 °C). La densité de l'hydrogène liquide est de 70 gH₂/l. Il faut 71 l d'hydrogène liquide pour atteindre 5 kg d'hydrogène, ce qui en terme d'encombrement est acceptable. Par contre, cette méthode de stockage présente des inconvénients majeurs : le coût énergétique de la liquéfaction est très important (~ 50% de son PCI), il est nécessaire d'utiliser des réservoirs cryogéniques à très forte isolation thermique, et des pertes liées à l'évaporation de l'hydrogène sont inévitables. Des températures moins basses (~ 196°C, température de liquéfaction de l'azote), et donc plus faciles à gérer, sont suffisantes pour stocker l'hydrogène sous forme moléculaire dans des matériaux à forte porosité [4]. Dans cet article, nous n'aborderons

pas ce type de matériaux car la description de leurs caractéristiques et de leurs propriétés d'hydrogénation mériterait un article à part entière.

Le stockage gazeux nécessite des pressions d'hydrogène très importantes pour atteindre des densités volumiques acceptables. Les réservoirs classiques en acier travaillent à 200 bar de pression à température ambiante. Dans ces conditions, leur capacité volumique est seulement de 15 gH₂/l et, en conséquence, 333 l en volume sont nécessaires pour stocker 5 kg d'H₂. Des réservoirs composites en cours de développement permettent d'atteindre des pressions de 700 bar, ce qui permet le stockage de 5 kg d'hydrogène dans un volume plus réduit : 125 l. En revanche, le coût énergétique de la compression devient assez importante (~ 15 % de son PCI). Toutefois, le stockage sous pression doit impérativement être évalué en fonction des risques d'utilisation. Cela suppose une série de tests d'homologation impliquant la validation du système de stockage en fonction de divers scénarii accidentels tels que la fuite de gaz, le crash, le feu, un impact, ainsi que la mesure de la résistance à la corrosion et du comportement en cyclage et en fatigue.

Le stockage chimique de l'hydrogène a lieu dans certains composés solides. Comme nous montrerons par la suite, ce type de stockage, qui est le sujet principal de cet article, présente certains avantages majeurs par rapport aux méthodes de stockage moléculaire en ce qui concerne la densité volumique de stockage, les conditions opérationnelles de pression et température de travail, et, dans certains cas, la sécurité. Par contre, il faut tenir compte du poids du matériau de stockage lui-même. Ainsi, afin de ne pas pénaliser fortement le poids du système, des matériaux de stockage avec des capacités massiques élevées sont recherchés. La capacité massique est définie comme le rapport entre la masse d'hydrogène stockée et la masse du matériau après l'absorption de l'hydrogène. Des matériaux pouvant stocker au moins 5% en masse (5 kg d'hydrogène stocké dans 100 kg de matériau hydrogéné) sont demandés pour l'application mobile.

Le stockage embarqué de l'hydrogène ne doit pas faire face seulement aux problèmes des capacités massiques et volumiques de stockage. D'autres paramètres techniques sont aussi à prendre en compte. Le cahier des charges communément décliné par l'industrie automobile pour l'alimentation des PAC-PEM à partir des réservoirs de stockage d'hydrogène est le suivant [5]:

- Capacité massique de stockage > 5% en masse
- Capacité volumique de stockage > 45 gH₂/l
- Pression de stockage < 100 bar
- Temps de remplissage < 5 min
- Température maximale de déstockage 90 °C
- Pression de déstockage comprise entre 5 et 20 bar
- Vitesse de déstockage accessible : 100 g H₂/min
- Stockage / déstockage réversible sur 1000 cycles
- Faible coût.

En terme des propriétés physico-chimiques, les exigences du cahier de charge demandent l'utilisation d'un matériau capable d'absorber réversiblement de grandes quantités d'hydrogène à des températures proches de l'ambiante (entre -20 °C et +90 °C) et des pressions proches de la valeur atmosphérique (5 - 100 bar), avec des cinétiques de réaction rapides (~ 5 min) et ceci en gardant une durée de vie longue. Dans ce qui suit, nous montreront les propriétés d'hydrogénation des matériaux connus pour le stockage chimique et réversible de l'hydrogène (les hydrures de métaux purs, les hydrures de composés intermétalliques et des alliages et les hydrures complexes) ainsi que leur positionnement par rapport au cahier de charges.

2. Hydrures de métaux purs.

La plupart des métaux, M, réagissent avec l'hydrogène gazeux, H₂, pour former des composés solides nommés hydrures, MH_x, selon la réaction :



La capacité atomique de stockage d'hydrogène dans les métaux, x, est de l'ordre de 1 à 2 atomes d'hydrogène par atome métallique (H/M). Lors de l'absorption d'hydrogène, les atomes d'hydrogène diffusent entre les positions interstitielles dans la maille du métal. L'hydrogène occupe généralement le centre des sites tétraédriques et/ou octaédriques. A titre d'exemple, la structure cristallographique de l'hydruure de palladium, cubique à faces centrées, est montrée Figure 1. L'hydrogène occupe partiellement et exclusivement des sites octaédriques pour former dans les conditions ambiantes de température et de pression (CATP : 25 °C, 1 bar) le composé hydruré PdH_{0.7}.

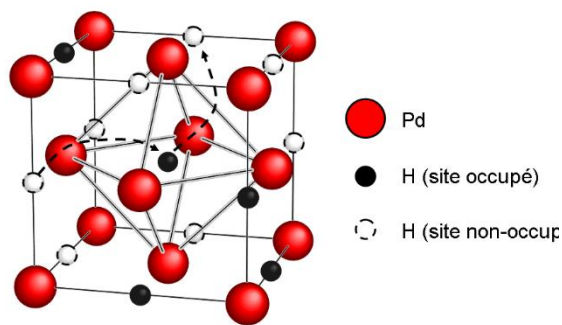


Figure 1. Structure cristallographique de l'hydrure de palladium. L'hydrogène occupe partiellement des positions interstitielles de type octaédrique (6 atomes de Pd forment un octaèdre autour d'un atome d'hydrogène). Les flèches montrent deux chemins de diffusion de l'atome d'hydrogène.

Dans les hydrures de métaux, la liaison hydrogène-métal est souvent de type métallique. De ce fait, ces hydrures sont communément nommés hydrures métalliques, terme qui est aussi employé pour les hydrures de composés intermétalliques (paragraphe 3). L'absorption d'hydrogène produit un gonflement considérable de la maille métallique au delà de 10% en volume. Ce gonflement génère de fortes contraintes mécaniques au sein du matériau et conduit dans la plupart de cas à sa pulvérisation. De ce fait, les hydrures métalliques se présentent généralement sous forme de poudre de taille micrométrique.

La pression d'hydrogène nécessaire pour former l'hydrure, P_f , est liée à l'enthalpie (quantité de chaleur mise en jeu à pression constante, ΔH_f) et l'entropie (degré de désordre du système, ΔS_f) de formation de cette phase selon l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{1}{2} \ln P^f = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} \quad (2)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue de réaction. La variation d'entropie est principalement due au passage de l'hydrogène de l'état gazeux à l'état condensé. Elle est d'environ $-0.06 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}$ et, donc, quasiment indépendante du métal. L'enthalpie de formation d'un hydrure qui se forme dans des conditions CATP est en conséquence de $-18 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}$. L'absorption de l'hydrogène est exothermique, tandis que sa désorption est endothermique. La chaleur dégagée a des conséquences majeures pour l'application qui fait l'objet de cet article. Le remplissage de 5 kg d'H_2 génère de grandes quantités

de chaleur ($\sim 90 \text{ MJ}$) qui doivent être évacuées dans un temps très court (5 minutes). La puissance de réfrigération requise ($\sim 300 \text{ kW}$) est trop importante par rapport aux performances des échangeurs de chaleur conventionnels. En revanche, le fait que la désorption soit endothermique est présenté comme un avantage des hydrures métalliques en terme de sécurité car la libération de l'hydrogène refroidit le système et empêche l'emballement de la réaction lors d'une désorption non maîtrisée. Dans l'application mobile PAC-PEM, la désorption de l'hydrogène stocké dans un hydrure métallique peut être assurée par l'apport de la chaleur récupérée de la PAC.

• Isothermes Pression-Composition • Courbe de Van't Hoff

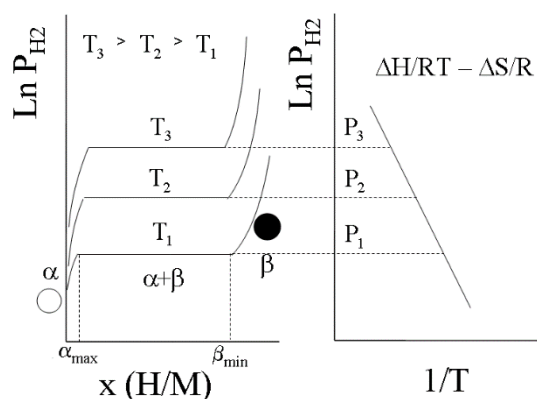


Figure 2. Isothermes Pression-Composition et courbe de Van't Hoff associée pour le système métal-hydrogène.

L'enthalpie de formation des hydrures métalliques est habituellement déterminée à partir des isothermes Pression - Composition. Des isothermes caractéristiques d'un métal qui absorbe réversiblement de l'hydrogène sont représentées Figure 2. Pendant l'absorption, l'hydrogène se dissout à basse pression sous forme d'une solution (phase α) dans le métal. Quand cette phase est saturée en hydrogène ($\alpha_{\max}$) une transition de phases se produit conduisant à la formation d'une phase hydrure ($\beta_{\min}$) riche en hydrogène. Cette transformation de phases $\alpha \rightarrow \beta$ se produit à une pression constante dénotée pression de plateau¹. L'apparition de ce plateau est conforme à la règle des phases de Gibbs et est liée à la coexistence des phases α et β . La région de coexistence des phases est d'un grand intérêt pour les applications de stockage puisque de faibles variations de pression permettent d'absorber et de désorber de grandes quantités d'hydrogène. De ce point de vue, on souhaite avoir un plateau de pression le

¹ La pression de plateau présente normalement des phénomènes d'hystérésis ; elle est plus élevée en absorption

qu'en désorption. Dans ce texte, la pression de plateau en absorption et la pression de formation de l'hydrure P^f (Eq. 2) représentent la même grandeur.

plus large possible. Enfin, à haute pression, on assiste à la dissolution de l'hydrogène dans la phase hydrure. On peut observer, Figure 2, que les isothermes pression-composition se décalent vers les pressions plus hautes quand la température augmente. La représentation de la variation logarithmique de la pression de plateau en fonction de l'inverse de la température permet d'obtenir l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure métallique selon l'Eq. (2).

L'enthalpie de formation de quelques métaux représentatifs et la pression de formation des hydrures correspondants à température ambiante sont montrées Figure 3. Le palladium, avec une enthalpie de formation de la phase hydrure de $-20 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}$ est le seul métal qui absorbe et désorbe l'hydrogène dans des conditions proches aux CATP, ce qui restreint énormément l'utilisation des métaux purs pour le stockage réversible de l'hydrogène. Les éléments de transition de fin de série comme le Ni et le Rh, dénotés métaux de type B, sont très instables (formation d'hydrures à très haute pression) tandis que les éléments de transition de début de série, les terres rares et les métaux alcalino-terreux, dénotés métaux de type A, forment des hydrures très stables (formation d'hydrures à très faible pression). Un cas notable de métal A est le magnésium ; un métal très léger (numéro atomique $Z = 12$). Les capacités massique et volumique de son hydrure, MgH_2 , sont très élevées (7.6 % en masse et 100 gH_2/l , respectivement). De plus, ce métal est très abondant et bon marché. Malheureusement, l'enthalpie de formation de l'hydrure est très basse ($-37 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}$) et en conséquence son hydrure est trop stable. Pour atteindre une pression d'hydrogène en désorption de 1 bar il est nécessaire de chauffer l'hydrure à une température de 300 °C.

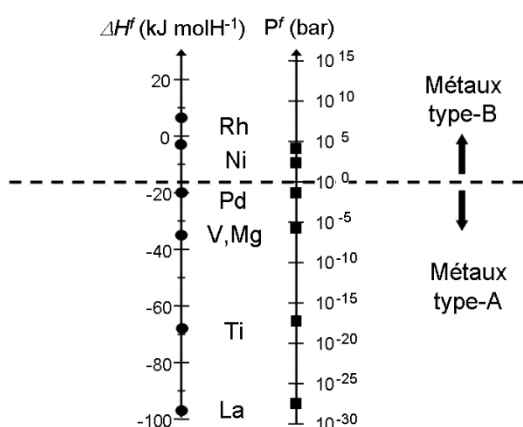


Figure 3. Enthalpie et pression de formation à température ambiante des divers hydrures de métaux purs.

3. Hydrures des composés intermétalliques et des alliages

L'association des métaux de type A et B pour former des composés intermétalliques AB_n permet d'obtenir des hydrures de stabilité intermédiaire [6]. Les composés intermétalliques sont des composés cristallographiquement ordonnés formés par deux éléments métalliques ou plus. Différentes valeurs de n (rapport B/A) entières ou fractionnaires sont possibles. Ainsi, des exemples de composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène sont Mg_2Ni , TiFe , TiMn_2 , YNi_3 , et LaNi_5 pour $n = 1/2, 1, 2, 3$ et 5.

Il existe des centaines de composés intermétalliques capables d'absorber l'hydrogène. Le choix du composé doit être adapté à l'application requise. Dans le cas de l'application mobile, le premier critère à considérer est la capacité de stockage. La capacité massique de quelques composés intermétalliques représentatifs est montrée Figure 4. Cette figure montre clairement que la capacité massique est optimisée pour des composés ayant une faible valeur de n . En revanche, étant donné que leur composition devient très riche en éléments de type A, leur chaleur de formation est très négative et, en conséquence, la température de décomposition de leurs hydrures augmente au delà des températures acceptables pour des systèmes PAC-PEM.

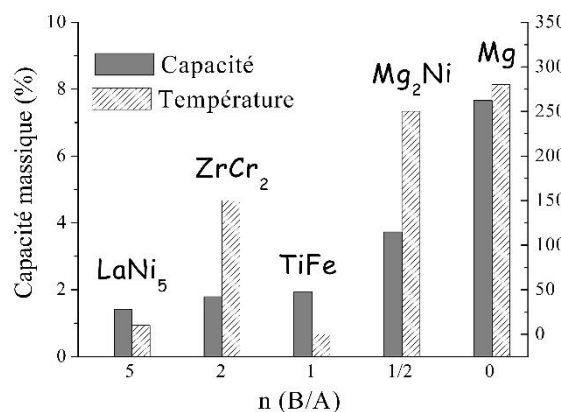


Figure 4. Evolution de la capacité massique et de la température de décomposition pour atteindre une pression d'équilibre de 1 bar d' H_2 pour les hydrures de quelques composés intermétalliques représentatifs classés en fonction du rapport B/A.

Cependant, la stabilité thermodynamique des hydrures des composés intermétalliques peut être largement modifiée par substitution des éléments [7]. Prenons par exemple le composé de type AB_5 LaNi_5 . Des substitutions partielles, soit sur le sous-réseau du nickel, soit sur celui du lanthane peuvent être réalisées.

Il a été montré, Figure 5, qu'il existe une relation linéaire entre le volume de maille du composé intermétallique et le logarithme de la pression de plateau. Cette propriété a été largement utilisée pour optimiser les caractéristiques de stockage électrochimique de l'hydrogène dans des composés intermétalliques dérivés du composé LaNi_5 qui constituent la matière active des batteries Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH). Ces batteries ont connu un grand succès dans l'outillage portable et comme tampon de stockage de l'énergie fournit au moteur électrique du véhicule hybride Toyota Prius.

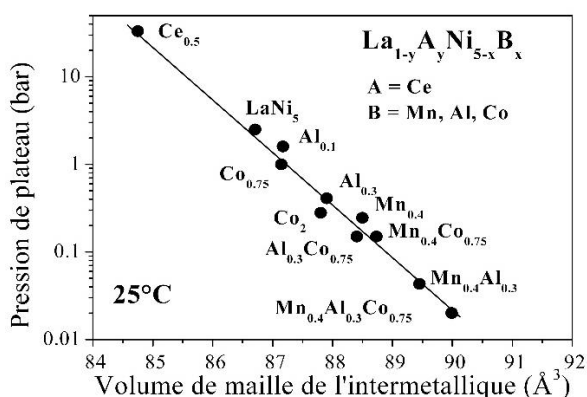


Figure 5. Dépendance linéaire de la pression de plateau en fonction du volume de maille du composé intermétallique pour différents composés $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_{5-x}\text{M}_x$ à température ambiante.

Malheureusement, la possibilité de modifier la stabilité thermique par le jeu des substitutions n'a pas permis de réduire significativement la température de décomposition des composés à forte capacité massique de stockage tels que le magnésium. A ce jour, les hydrures métalliques qui présentent les capacités massiques les plus élevées dans des conditions CATP sont des alliages base vanadium, métal de type A, avec une structure cubique centrée. Les alliages sont des composés formés par deux ou plusieurs métaux en solution solide. Des alliages de formulation V-Ti-Fe et V-Ti-Cr permettent de stocker réversiblement environ 2.5 % en masse, avec des capacités volumiques de l'ordre de 100 gH_2/l . De plus, la diffusion de l'hydrogène dans le vanadium est une de plus rapides entre tous les métaux. De ce fait, le remplissage d'un réservoir contenant un alliage base vanadium peut être aisément réalisé dans le temps exigé (5 min) si les problèmes liés au dégagement de la chaleur sont résolus.

4. Hydrures complexes

Nos connaissances actuelles montrent que les hydrures métalliques permettent de stocker réversiblement de l'hydrogène jusqu'à 2.5 % en masse dans des conditions CATP. Cette valeur est insuffisante face aux sollicitations imposées par l'industrie automobile pour l'alimentation de PAC-PEM. C'est pourquoi la plupart des recherches menées depuis une dizaine d'années se focalisent sur des matériaux très légers ayant pour constituants des éléments de très faible numéro atomique ($Z \leq 13$) ; notamment : Al, Mg, Na, N, B et Li [8]. L'association de ces éléments a lieu dans la composition de certains hydrures complexes.

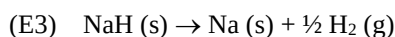
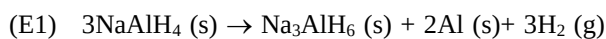
Les hydrures complexes sont des composés inorganiques formés par un complexe anionique à liaisons internes covalentes ($[\text{AlH}_6]^{3-}$, $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{BH}_4]^-$, et $[\text{NH}_2]^-$) et un cation métallique qui compense la charge électronique. En général, le cation est un métal alcalin

(p. ex. Li^+ , Na^+) ou un métal alcalino-terreux (p. ex. Mg_2^+). En fonction du complexe anionique, les hydrures peuvent être classés en trois familles : les alanates ($[\text{AlH}_6]^{3-}$, $[\text{AlH}_4]^-$), les borohydrures ($[\text{BH}_4]^-$) et les amides ($[\text{NH}_2]^-$). Excepté quelques borohydrures (notamment NaBH_4), des précautions très rigoureuses doivent être prises dans la manipulation des hydrures complexes. Ce sont des composés très réactifs avec l'atmosphère et pyrophoriques dans l'air humide. Ils doivent donc toujours être manipulés en atmosphère inerte. Parmi les hydrures complexes, notre article se focalisera principalement sur les alanates car ils montrent pour l'instant la meilleure réversibilité pour le stockage de l'hydrogène dans les conditions CATP [9].

4.1. Alanates

Les alanates, aussi appelés hydroaluminates, présentent dans leur composition des complexes Al-H. L'aluminium est entouré soit par quatre atomes d'hydrogène selon une coordination tétraédrique ($[\text{AlH}_4]^-$), soit par six atomes d'hydrogène selon une coordination octaédrique ($[\text{AlH}_6]^{3-}$).

Le tétra-alanate de sodium, de formulation NaAlH_4 , est pour l'instant le plus intéressant des alanates pour le stockage de l'hydrogène. Il possède une capacité massique de 7.5%. En chauffant ce composé, il libère de l'hydrogène en trois étapes :



La première étape correspond à la décomposition de NaAlH_4 en hexa-alanate de sodium, Na_3AlH_6 en libérant 3.7% en masse d'hydrogène. La deuxième étape résulte dans la formation de l'hydruure de sodium, NaH , et libère 1.8% en masse. Finalement, la dernière étape est la décomposition de cet hydruure de métal en libérant 1.9% en masse d'hydrogène. L'enthalpie de décomposition de ces trois étapes est de 19, 24 et 56 kJ mol⁻¹H. En conséquence, la pression d'équilibre en hydrogène atteint 1 bar à des températures très modérées pour les étapes 1 et 2 (30 et 110 °C, respectivement) tandis qu'il faut chauffer NaH à 420 °C pour atteindre la pression atmosphérique. De ce fait, la réaction (E3) n'est pas intéressante pour le stockage réversible de l'hydrogène et la capacité massique de ce système est restreinte à 5.6 %. La capacité volumique de ce composé reste tout à fait intéressante : 70 g/l.

Il faut souligner que le composé NaAlH_4 avait déjà attiré l'attention dans les années 70 par sa forte teneur en hydrogène. Cependant, jusqu'aux années 90 son utilisation comme matériau de stockage n'était pas envisagée car sa ré-hydrogénation était considérée comme très difficile dans des conditions modérées de pression et de température. Ce problème est relié au fait que l'absorption d'hydrogène demande non seulement le transport de cet atome au sein du matériau mais aussi la diffusion d'espèces métalliques (NaH et Al) pour former le composé NaAlH_4 . En 1997, il a été rapporté que ce composé peut être ré-hydrogéné avec une cinétique rapide quand des dopants à base de titane sont ajoutés [10]. La Figure 6 présente les courbes d'absorption en hydrogène pour la formation de NaAlH_4 pur en comparaison avec celles obtenues en utilisant 2 %mol de TiCl_3 en solution de toluène. Depuis ce travail, de nombreuses recherches ont été menées afin de déterminer, du point de vue des applications, quel dopant doit être ajouté, comment et, du point de vue fondamental, quel est le rôle du dopant dans la réaction. A ce jour, bien que le mécanisme exact n'ait pas encore été déterminé, des améliorations très significatives sur la cinétique de réaction ont été obtenues. La ré-hydrogénation de ce système peut être réalisée en une dizaine de minutes à une pression et une température de 100 bar et 100°C. De tests de cyclabilité de ce composé ont été effectués à l'échelle du laboratoire montrant que plus de cent cycles d'absorption/désorption d'hydrogène

peuvent être réalisés en gardant une capacité réversible supérieure à 4 % en masse.

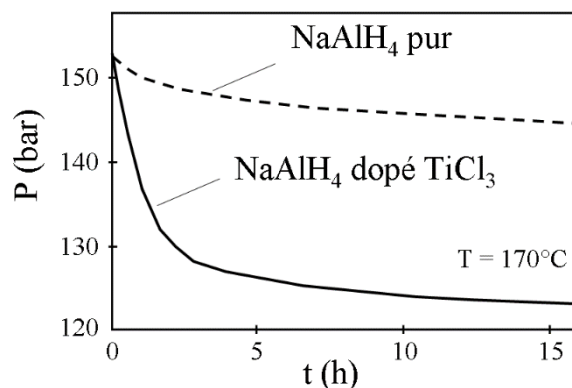


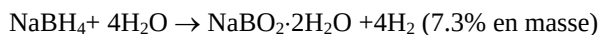
Figure 6. Effet du dopant sur les courbes d'absorption d'hydrogène à 170°C correspondantes à la ré-hydrogénation du NaAlH_4 .

Il existe d'autres alanates qui possèdent des capacités massiques encore plus importantes. Les alanates de lithium, LiAlH_4 , et de magnésium $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, possèdent, respectivement, des capacités massiques potentiellement réversibles de 8% et 7% en masse. Malheureusement leurs enthalpies de formation sont très faibles (2 kJmol⁻¹H et -1.7 kJmol⁻¹H, respectivement) et ils ne peuvent pas être ré-hydrogénés dans des conditions proches aux CATP.

4.2. Borohydrures

Dans la famille des borohydrures, les composés plus étudiés sont le borohydrure de lithium LiBH_4 et de sodium NaBH_4 . Leurs capacités massiques (hors décomposition de l'hydruure du métal alcalin) sont de 13.7% et 7.9% en masse, respectivement. Cependant, leurs enthalpies de formation sont très négatives et il est nécessaire de chauffer ces composés au delà de 400 °C pour atteindre une pression d'équilibre de 1 bar. En plus, en raison de limitations cinétiques, la ré-hydrogénation de ces composés exige des températures et des pressions très élevées. Les recherches actuelles cherchent à réduire la température de décomposition des borohydrures par substitution des métaux alcalins par des métaux de transition et à améliorer la cinétique de réaction par l'ajout d'activateurs.

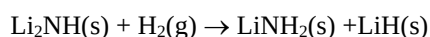
Une alternative au problème de la forte stabilité thermique des borohydrures est la libération de l'hydrogène par hydrolyse. Des quantités d'hydrogène très élevées sont obtenues puisque aussi bien l'hydrogène de l'hydruure que celui de l'eau est libéré. Le meilleur exemple est l'hydrolyse du borohydrure de sodium :



En pratique, le borohydrure de sodium est utilisé à l'état liquide sous forme d'une solution aqueuse de 25% de NaBH_4 et 2% NaOH . Quand cette solution est mise en contact avec un catalyseur de ruthénium, de l'hydrogène est libéré (5.3 % massique). On obtient alors une solution aqueuse de NaBO_2 comme résidu. L'inconvénient le plus important de ce procédé est que le stockage de l'hydrogène n'est pas réversible. La solution de métaborate de sodium obtenue doit être traitée dans un système externe assez onéreux pour revenir au borohydrure de départ.

4.3. Amides

Des propriétés très intéressantes pour le stockage de l'hydrogène ont été trouvées récemment dans le système Li-N-H [11]. L'imide de lithium, Li_2NH , peut réagir sous pression d'hydrogène avec l'hydrure de lithium pour former l'amide de lithium, LiNH_2 , selon la réaction suivante :



La réaction est réversible et libère 6.5 % en masse d'hydrogène avec un plateau de pression situé environ à 1 bar à 285°C. La désorption d'hydrogène à partir de l'amide de lithium LiNH_2 entraîne la formation intermédiaire d'ammoniac NH_3 . Celui-ci réagirait avec le LiH en formant l'imide de lithium Li_2NH . On affirme que la réaction entre NH_3 et LiH est si rapide qu'aucune vapeur d'ammoniac n'est libérée pendant la désorption. En raison de la grande toxicité de l'ammoniac, ces résultats doivent être confirmés pour garantir l'utilisation de ces composés pour le stockage réversible de l'hydrogène. En outre, la réaction peut être déstabilisée en substituant l'amide de lithium par l'amide du magnésium, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$. On obtient alors un plateau de pression de 1 bar à 100 °C et une capacité réversible de 5.6% en masse [12]. Malheureusement, la cinétique de réaction de ce système est trop lente pour les applications.

Conclusion

A ce jour, il n'existe pas de matériau capable d'absorber réversiblement de l'hydrogène dans les conditions requises par l'industrie automobile. Les meilleures performances obtenues avec les hydrures métalliques sont celles obtenues à partir des alliages base vanadium avec des capacités massiques et volumiques réversibles autour de 2.5 % en masse et 100 g/l, respectivement, et ceci avec des cinétiques de remplissage rapide. Ces hydrures présentent l'avantage de travailler dans des conditions CATP et sont excellents en terme de sécurité. Des capacités massiques plus élevées sont obtenues avec l'alanate de sodium (~ 4.5 % en masse) mais les conditions de travail en pression et en température sont plus difficiles (100 bar, 100 °C). En plus, ce composé présente des problèmes importants de sécurité à cause de sa forte réactivité vis à vis de l'air et surtout de l'eau.

Il est probable que le matériau de stockage demandé ne puisse être trouvé, même si des recherches plus approfondies doivent être poursuivies. Si jamais le stockage chimique de l'hydrogène s'impose comme la méthode de choix en amont des PAC-PEM, des solutions de repli doivent être considérées. Le remplissage du réservoir à l'extérieur de la voiture, voire un échange standard de l'ensemble du réservoir, est une des solutions. Ceci ouvre la porte à l'emploi soit d'hydrures non réversibles (dit métastables : LiAlH_4 , AlH_3 ...) dont la formation demande des conditions de pression et/ou de température hors CATP, soit d'hydrures qui libèrent de l'hydrogène par hydrolyse (solutions de borohydrures alcalins). Le coût de la régénération des composés peut être cependant prohibitif. Une deuxième solution consisterait à réduire les performances demandées au matériau de stockage par l'industrie automobile. Dans ce cas, certains hydrures métalliques ou alanates pourraient donc satisfaire l'application. Ceci impliquerait soit un changement des habitudes des utilisateurs en ce qui concerne l'autonomie des véhicules soit le développement de nouveaux concepts de véhicule hybride. Dans tous les cas, la substitution des hydrocarbures par l'hydrogène comme combustible ne se fera pas sans un changement important de la conception de la voiture et/ou de ses performances.

Remerciements

Je remercie mes collègues J.-M. Joubert et M. Latroche pour la révision critique de ce manuscrit.

Références

- [1] UNEP, "L'Economie de l'hydrogène: une étude générale", ISBN: 92-807-2685-4 (2006).
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, 414 (2001) 353-358.
- [3] J.-M. Joubert, F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, "Différentes méthodes de stockage de l'hydrogène", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 30 (2005) 441-454.
- [4] K.-M. Thomas, "Hydrogen adsorption and storage on porous materials", *Catalysis Today*, 120 (2007) 389-398.
- [5] J. Wellnitz, "Hydrogen storage systems for automotive applications: project StorHy", *Int. J. Sustainable Design*, 1 (2008) 93-109.
- [6] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, "Hydrogen storage properties of metallic hydrides", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 30 (2005) 471-482.
- [7] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, "Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries." *Appl. Phys. A*, 72 (2001) 225-238.
- [8] J. Graetz, "New approaches to hydrogen storage", *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 73-82.
- [9] J. Zhang, F. Cuevas, A. Percheron-Guégan, "Stockage réversible de l'hydrogène dans les aluminures", *Techniques de l'Ingénieur*, RE111 (2008) 1-11.
- [10] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", *J. Alloys Compd.*, 253-254 (1997) 1-9.
- [11] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, "Interaction between lithium amide and lithium hydride", *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10967-10970.
- [12] W. Luo, "(LiNH₂-MgH₂): a viable hydrogen storage system", *J. Alloys Compd.*, 381 (2004) 284-287.

Des outils logiciels pour l'assistance au dimensionnement d'installations photovoltaïques.

Arnaud BRUGIER

Enseignant de Génie Electrique
Académie de Versailles
arno.brugier@wanadoo.fr

David BERGERON

Enseignant de Génie Electrique
Académie de Montpellier
david.bergeron@ac-montpellier.fr

Résumé : l'analyse d'une installation existante de production d'électricité par conversion photovoltaïque ou la conduite de son dimensionnement est sans nul doute un travail motivant pour un élève ou un étudiant. Cependant, afin de profiter de cette appétence, et en complément des nécessaires interventions sur des installations ou équipements existants, il peut être judicieux de mettre en oeuvre des outils logiciels d'aide au dimensionnement qui l'assisteront méthodiquement, lui permettront d'effectuer cette étude dans un temps raisonnable et de façons suffisamment dynamique et interactive pour favoriser son autonomie et sa recherche personnelle de la solution optimale.

Des outils conviviaux et performants existent et leur variété permet de répondre aux contraintes propres à chaque niveau et à chaque établissement. Nous en présenterons ici certains, parmi les plus répandus, et évoquerons leurs différences (ou leur complémentarité dans certains cas) en nous appuyant sur leurs manuels d'utilisation ainsi que sur la pratique que nous en avons en classe ou en bureau d'études.

1. Contexte pédagogique

L'outil informatique, et en particulier l'application logicielle permettant de simuler tout ou partie du comportement d'une installation ou d'un système technique, est de plus en plus utilisé dans le cadre de nos enseignements. Il offre une souplesse que les systèmes présents dans nos laboratoires n'ont pas puisqu'il permet d'étudier des associations de constituants qui ne correspondent pas forcément à la solution optimale mais qui vont permettre à l'élève ou l'étudiant de s'en approcher méthodiquement et surtout de comprendre l'interaction entre les paramètres manipulés et ceux observables grâce au grand nombre de situations simulées et ce, en un temps restreint.

Dans le cadre d'une installation de production d'énergie électrique à partir de la ressource solaire (installation photovoltaïque (PV)), la confrontation avec la réalité est d'autant plus difficile que les conditions climatiques sont peu maîtrisables (variabilité de la ressource) et que des essais et mesures à l'instant 't' ont de bonnes chances de ne pas permettre de justifier la solution réelle mise en oeuvre pour répondre au besoin. Pour ce faire, il faut alors faire appel à des bases de données issues de stations météorologiques ou, encore mieux, de la centrale d'acquisition de l'installation en question, puis travailler sur ces données à partir de modèles qui vont permettre de déterminer, par exemple, le productible théorique de l'installation et de le confronter à la production du site (historique).

Bien sûr, il est possible de concevoir des outils analytiques qui réalisent ces calculs à l'aide d'un tableur

ou d'un utilitaire de calcul ⁽¹⁾. Cela constitue d'ailleurs un excellent exercice de compréhension des principes physiques et technologiques particuliers mis en oeuvre dans la conversion et la gestion de l'énergie. L'outil développé doit permettre d'évaluer si l'installation répond aux besoins et aux contraintes non seulement énergétiques mais aussi environnementaux et économiques.

Mais ce travail long et fastidieux ne correspond pas vraiment aux activités que nous sommes censés mener en étude des systèmes techniques industriels (ESTI, Essais de systèmes, TP et TD de Génie Electrique) ou en projet (exception faite peut-être du PPE, voire du TPE, en Sciences de l'Ingénieur, si le thème imposé s'y prête).

Par contre, des outils existent. Qu'ils soient développés dans un cadre universitaire, institutionnel ou purement commercial, beaucoup d'entre eux peuvent être utilisés pour accompagner l'étude ou le dimensionnement d'une installation. Nous serons attentifs cependant à plusieurs points :

- que les modèles utilisés soient explicités,
- qu'ils soient « ouverts » avec la possibilité d'exporter et d'importer des données d'autres sources ou applications,
- qu'ils traitent les différents aspects du problème,
- que l'interface soit suffisamment conviviale,
- qu'ils soient facilement accessibles.

Les professionnels du secteur se servent de telles applications pour effectuer des dimensionnements pour leurs clients. Les bureaux d'étude bien sûr, mais également les artisans installateurs, rentabilisent vite cet

investissement. Ce sont des outils précieux qui aident à garantir au client le niveau de production à venir.

Nous présentons ci dessous (**Fig. 1**) l'ordonnancement type des tâches nécessaires à la conduite d'un projet de réalisation d'une installation dans un bureau d'études :

			Tâche	Description des tâches
APPEL D'OFFRE / DEMANDE CLIENT	ANALYSE DU PROJET		1	Analyse du risque commercial
			2	Analyse du risque technique
			3	Validation de la soumission (risque financier, contrainte de délai, cash, HSSE, etc.)
	OFFRE TECHNIQUE	SUPPORT TECHNIQUE	4	Dimensionnement ou contrôle d'un dimensionnement préalable
			5	Recherche nouveaux produits / composants / solutions techniques
			6	Confirmation / MAJ / recherche de tarifs produits en fonction des volumes / délais / spécificités de la demande
			7	Identification des composants selon critères technico-économiques définis lors de l'analyse du projet
			8	Élaboration de schémas / plans / certificats de conformité / adaptations particulières
			9	Formalisation et revue des caractéristiques des équipements et des systèmes
	OFFRE COMMERCIALE	MEMOIRE TECHNIQUE	10	Rédaction et réalisation du dossier de présentation technique
			11	Collecte des supports de documentation
		DOSSIER ADMINISTRATIF	12	Présentation Société / attestations / cautions / références
		MEMOIRE COMMERCIAL	14	Rédaction et réalisation du dossier de présentation commerciale
			15	Consultation de prix prestataires locaux (sous-traitants)
TRAITEMENT DE L'AFFAIRE	ACCEPTATION COMMANDE		16	Définition du bordereau des prix et de la politique commerciale
			17	Validation & acceptation de la commande client
			18	Gestion administrative et commerciale
			19	Réunion démarrage projet ("Kick-Off Meeting")
	CONCEPTION / FABRICATION	INGENIERIE	20	Emission des demandes de travail aux services supports
			21	Gestion des approvisionnements critiques
			22	Réunion interne avant ouverture de chantier
			23	Visite de piquetage / analyse des risques HSSE sur site
			24	Définition des solutions techniques standards ou particulières / Ingénierie détaillée des systèmes (analyse, étude, conception, validation)
			25	Gestion nomenclatures techniques
			26	Planification / coordination des tâches externes inhérentes au projet
			27	Gestion de la sous-traitance
		FABRICATION	28	Création des documents de : fabrication, installation, maîtrise des risques HSSE, réception usine
			29	Revue technique de projet
	EXPEDITION / LOGISTIQUE		30	Lancement de l'affaire en fabrication
			31	Suivi avancement fabrication interne et en sous-traitance, préparation
			32	Contrôle conformité des fabrications / dossiers supports / réception usine des matériels
MISE EN ŒUVRE / INSTALLATION			33	Planification et suivi des expéditions de matériels selon Incoterm
			34	Chargement & contrôle du chargement
			35	Gestion de la logistique locale et sécurisation des matériels
	ORGANISATION CHANTIER		36	Planification travaux
			37	Gestion interface technique locale client
			38	Gestion interface technique sous-traitants (méthode, risques, outils, délai, contrôle)
			39	Démarrage des travaux
	EXECUTION & GESTION DE CHANTIER		40	Suivi avancement travaux
			41	Gestion technique permanente de la sous-traitance
			42	Suivi technique projet
			43	Gestion de la facturation sous-traitant

RECEPTION	44	Déclenchement de demande de facturation client selon avancement des travaux
	45	Contrôle fonctionnel de l'installation
	46	Réception de l'ouvrage
	47	Gestion des levées de réserves
CLÔTURE DE L'AFFAIRE	48	Facturation et suivi retenue de garantie
	49	Création d'un dossier client technico-administratif pour archivage
	50	Rapport d'analyse projet
	51	Réunion clôture projet ("Close-Off Meeting")

Figure 1 : ordonnancement type des tâches pour un projet conséquent (Source : bureau d'études Apex - BP Solar)

Nous constatons que les phases de pré dimensionnement (étude des faisabilités technique et économique) et de dimensionnement (définition précise de la solution matérielle) arrivent très tôt dans la conduite d'une affaire et qu'elles ont un impact important dans la réalisation des tâches suivantes, d'où l'importance de maîtriser ces étapes et toutes les données s'y rattachant

2. Des outils

2.1. Structure

Un outil logiciel d'étude et de dimensionnement d'installations PV est structuré généralement de la façon suivante (**Fig. 2**), qu'il soit accessible en ligne ou fonctionnant en local :

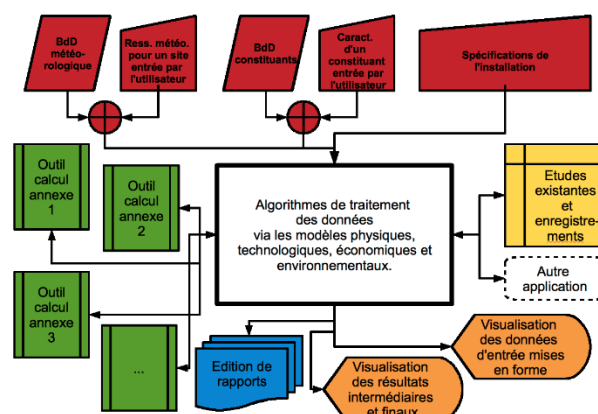


Figure 2 : structure d'un outil d'étude et de dimensionnement d'installations PV

Remarque : nous nous efforcerons dans cet article de privilégier des outils d'origines académique et/ou institutionnelle, qui s'appuient sur des modèles que l'on peut consulter, dont l'accès est simple, en langue française ou anglaise. Nous les décrirons dans le but d'en présenter les principales caractéristiques aux collègues. Il ne s'agit en aucun cas d'une comparaison poussée des modèles à partir de cas « tests ». Un exercice de ce type sera peut-être entrepris dans un papier ultérieur avec comme support une installation réelle.

2.2. Des applications de pré-dimensionnement (ou d'avant projet sommaire (APS))

2.1.1. Calculectes en ligne chez les constructeurs et distributeurs

Nous ne nous attarderons pas sur ces petits outils que l'on retrouve dorénavant sur tous les sites et catalogues des constructeurs et distributeurs de matériels photovoltaïques. Ils utilisent des ratios grossiers et fourre-tout censés satisfaire la plupart des cas et on ne peut évaluer la pertinence des résultats pour une étude particulière.

2.1.2. Applications en ligne

– **PVGIS** (Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS)), est une application en ligne (<http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/>) de la Commission Européenne (Institute for Environment and Sustainability d'Ispira (I)) qui permet d'obtenir le gisement solaire et une évaluation du productible PV en Europe, en Afrique et en Asie du sud-ouest. Elle est construite à partir d'une base de données d'irradiation solaire («The European Solar Radiation Atlas») mettant en oeuvre des modèles et des algorithmes d'interpolations dont les descriptions sont fournies. L'algorithme du modèle calcule l'irradiation globale [Wh/m2] et l'irradiance [W/m2] des composantes directe, diffuse et réfléchiée pour un ciel clair et un ciel réel et ce, sur des surfaces horizontale et inclinée. L'irradiation journalière est calculée en intégrant les valeurs d'irradiance elles-mêmes déterminées à des intervalles de temps réguliers au cours de la journée. Pour chaque pas de temps est pris en compte l'obstruction pouvant être causée par le relief géographique (masque lointain).

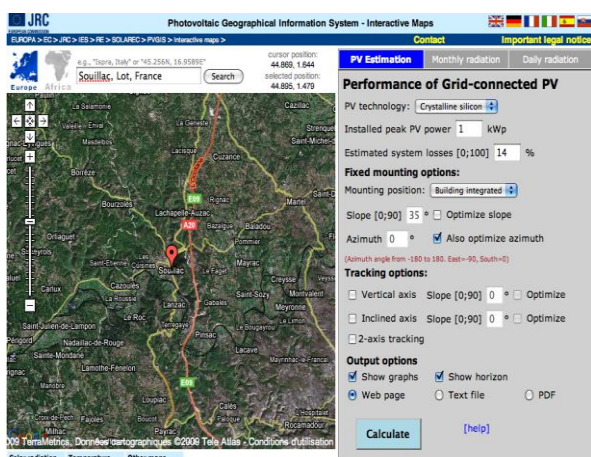


Figure 3 : onglet de définition du site (carte hybride d'après Google) et de l'installation PV sous PVGIS.

L'utilisateur commence donc par entrer (Fig. 3) la localisation du site à l'aide d'une carte qu'il peut configurer de nombreuses façons puis sélectionne et renseigne selon sa situation (technologie des cellules, intégration, estimation des pertes, suivi solaire, inclinaison réelle ou optimisée...) un des trois onglets à sa disposition : irradiation journalière, mensuelle ou productible PV. Le rapport (.pdf, .txt ou page web) qui sera généré suite aux calculs reprendra toutes les données entrées et présentera les résultats et les graphiques demandés. Il est évident que cet outil, constamment mis à jour dans le cadre d'un programme européen de quantification de la ressource solaire, peut-être utilisé comme donnée d'entrée de la plupart des outils que nous allons présenter par la suite ou bien même de petites calculectes pouvant être réalisées avec des tableurs par les enseignants.

L'outil est très bien documenté et donne accès aux modèles utilisés pour les calculs de productible PV et aux définitions des termes employés via une aide en ligne. Notons que la transposition aux autres langues européennes n'a pas été effectuée et que la maîtrise de l'anglais est conseillée.

Sont aussi proposées au téléchargement différentes cartes (Fig. 4) de gisements solaires et de productibles PV par pays, différents résultats de simulation ainsi que de nombreuses animations (ombres, irradiances, irradiances...).

- Voir également [S@tel-light \(www.satel-light.com\)](http://www.satel-light.com) qui permet, à partir d'observations satellites 1996-2000, de générer des cartes et un certain nombre de données sur l'irradiation solaire en Europe.

- **CalSol** (<http://ines.solaire.free.fr/index.php>), application en ligne de l'INES (Institut National de l'Energie Solaire – branche Education) qui permet d'apprécier le potentiel en énergie solaire pour une quinzaine de villes en France d'effectuer une pré étude énergétique, économique et environnementale pour une installation PV connectée au réseau électrique, autonome ou dédiée au pompage. Ce logiciel à vocation essentiellement pédagogique a été développé pour permettre :

- d'effectuer des évaluations simplifiées d'installations utilisant l'énergie solaire,
- de fournir une estimation de leurs avantages énergétiques, économiques et environnementaux,
- de fournir une estimation de leurs avantages énergétiques, économiques et environnementaux,
- de comparer l'influence des variations des paramètres principaux (ensoleillement, surface des capteurs, montage financier, masques...),

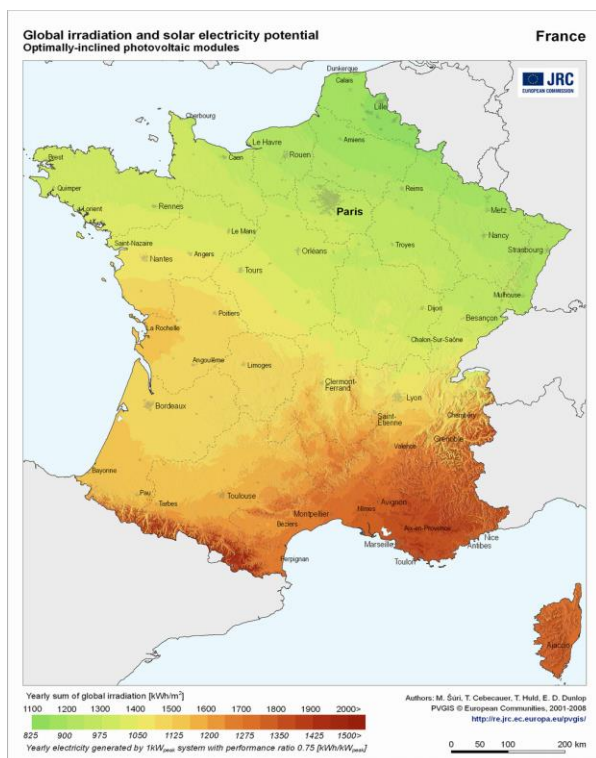


Figure 4 : exemple de carte présentant l'irradiation annuelle globale [kWh/m²] et le productible PV [kWh/kWc] en France métropolitaine sur une surface inclinée de façon optimale. Moyenne sur 10 ans entre 1981 et 1990.

Il se compose de plusieurs petits outils, parfois complémentaires :

- ressource solaire (données climatiques (y compris températures, humidité et vent), gisement solaire),
- solaire photovoltaïque : réseau, site isolé, pompage photovoltaïque, et même :
- solaire thermique : au chaud sanitaire, chauffage solaire, piscine solaire,
- solaire passif : casquette sur fenêtre (idéal pour estimer l'emplacement optimal d'un brise soleil réalisé avec des panneaux PV !).

L'aspect pédagogique est bien affirmé ici avec une interface simple (**Fig. 5**) et l'accès en permanence aux définitions des données et termes employés. Les sources des données utilisées sont également consultables.

CalSol

INES Education - Logiciel CALSOL - Photovoltaïque réseau
Estimation de la production PV injectée dans le réseau

ines

Choix de la ville : Paris le Bourget

Prendre en compte un masque : ☐ oui

Entrez le masque de hauteur H (de 0 à 90°) en fonction de l'azimut Az (de -180 à +179°)

Az : -180 -15 -12 -90 -60 -45 -30 0 30 45 60 90 120 150

H : 0 0 0 0 80 0 60 0 0 0 0 0 0 0

Inclinaison du plan : 35°

Orientation du plan : +15°

Albedo du sol : 0.2

Puissance crête de l'installation photovoltaïque : 2.000 kW, (environ 20 m²)

Investissement initial de l'installation PV (total ou par W crête) : 8.00 €/W

Taux de subvention à l'investissement initial : 50 %

Rendement de conversion électrique module PV vers réseau : 75%

Coût de la maintenance annuelle en % de l'investissement initial : 1.0%

Tarif d'achat de l'électricité photovoltaïque : 0.57 €/kWh

Taux d'inflation sur le tarif d'achat : 2.0%

Taux d'actualisation de l'argent : 3%

Durée de vie de l'installation : 25 ans

Cliquez ici pour valider votre choix et lancer les calculs

Calcul de la production électrique, moyenne par jour ou cumulée

COMPARAISONS

	jan	fév	mars	avr	mai	juin	juil	août	sep	oct	nov	déc	année
IGP (kWh/m²)	31	46	92	110	140	148	148	127	101	66	33	26	1068
Prod (kWh)	46	69	138	165	211	223	222	190	151	99	50	39	1602

Figure 5 : onglet de définition des caractéristiques du projet (situation, masque, financement, technologie) et quelques résultats de productible en raccordé réseau – CalSol.

Un autre intérêt de l'outil réside dans l'analyse économique proposée (d'après la méthode TEC de B.Chabot/ADEME, Cf. Archelios un peu plus loin) et la possibilité d'effectuer un petit bilan environnemental de l'installation ce qui permet d'introduire auprès de nos élèves les notions d'éco-conception qui apparaissent dorénavant dans les référentiels de formation (**Fig. 5bis**).

Calculs économiques (par la méthode TEC de B.Chabot/ADEME)

Productivité électrique annuelle par kiloWatt de puissance crête :	800.8	kWh/kWc.an
Recette annuelle (CF ou Cash flow) :	912.95	€ par an
Temps de Retour Brut (TRB) :	8.8	an(s)
Prix de revient du kWh photovoltaïque (CGA) :	0.326	€/kWh
Marge sur le prix de vente (MPV) :	42.78	%
Temps de Retour Actualisé (TRA) :	11.3	an(s)
Taux de Rentabilité Interne (TRI) :	8.1	%
Gain ou Valeur Actuelle Nette (VAN) en fin d'exercice :	8622.5	€
Taux d'enrichissement du capital (TEC) :	1.078	(sans unité)
Taux de subventions à l'investissement initial pour une rentabilité nulle :	-3.9	%

Calcul du gain environnemental

Equivalent foyer moyen (2 500 kWh/an sans chauffage ni eau chaude)	0.64	foyer(s)
Emission de CO2 évitée (moyenne Europe : 0.476 kg/kWh) [1]	762	kg par an
Emission de CO2 évitées (moyenne France : 0.089 kg/kWh) [1]	143	kg par an
Matériaux hautement radioactifs à longue vie évités (0.0034 g/kWh)	5.446	g par an
Temps de retour énergétique (modules polycristallins : 3 kWh/Wc) [2]	3.7	an(s)

Note[1] : l'électricité PV ne produit pas de CO2 mais la production de modules PV consomme de l'électricité. Cette énergie est remboursée en moyenne entre 1 et 4 ans de fonctionnement.

Note[2] : source www.pvresources.com/en/economics.php

Figure 5bis : résultats financiers et environnementaux, en raccordé réseau – CalSol.

Enfin, précisons ici que le site de l'INES est un point d'entrée incontournable dans le monde de l'énergie solaire et que l'institut promeut, au travers de l'organisation d'événements, de sa veille technologique et de ses formations (plusieurs d'entre elles sont proposées dans le cadre des stages CERPET - www.cerpet.education.gouv.fr) une démarche globale pour l'intégration de cette énergie dans le bâti.

- Sur le site du **GRETh** (Groupement pour la recherche sur les échangeurs thermiques) du Genec (CEA) est mis en ligne (<http://www.greth.fr/dimensionnement-1/>, optimisé pour Internet Explorer) un outil interactif d'aide au dimensionnement d'une installation PV raccordée au réseau français qui s'appuie sur la méthode par ailleurs explicitée par l'ADEME dans son « Guide de rédaction du cahier des charges techniques de consultation à destination des maîtres d'ouvrage » (2007). En quelques étapes assistées (dont les définitions du facteur de transposition (FT) (Fig. 6) et du facteur d'ombrage (FO) à l'aide d'une interface 2D), il est possible d'évaluer simplement le productible de l'installation à partir des principales données du projet. La base de données climatique est [S@tel-light](http://www.tel-light.fr).

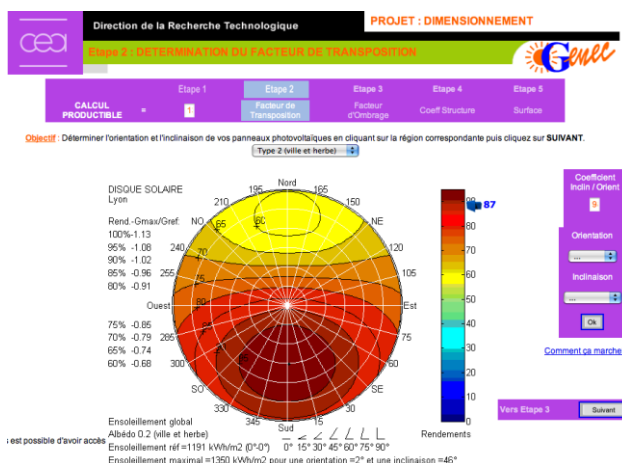


Figure 6 : onglet de définition du facteur de transposition de l'installation envisagée, site et albédo donnés – GREth.

2.1.3. Applications téléchargeables

- Outil d'évaluation préliminaire au démarrage d'un projet, **RETScreen International** (www.etscreen.net/fr/home.php) permet l'étude de la faisabilité technique et financière d'une installation d'énergie propre. Il s'agit pour nous d'une des applications les plus abouties de pré-dimensionnement.

Il intègre en un seul et même classeur les modèles de différents types d'installations de production d'énergie à partir de ressources renouvelables (éolien, solaire, hydraulique...), de cogénération et d'efficacité énergétique.

RETScreen est disponible gratuitement, dans une trentaine de langues, et inclut des bases de données d'exemples et de projets mais surtout de produits, hydrologiques et climatiques (elles se collent dans les feuilles de calcul et sont modifiables). L'utilisateur a ainsi accès aux données de 4700 stations météorologiques au sol et réparties à travers le monde et de satellites (NASA). Ces données sont des moyennes mensuelles de température et d'ensoleillement sur un plan horizontal. L'utilisateur peut toutefois compléter ces bases par ses propres données relatives à un site ou un constituant particulier.

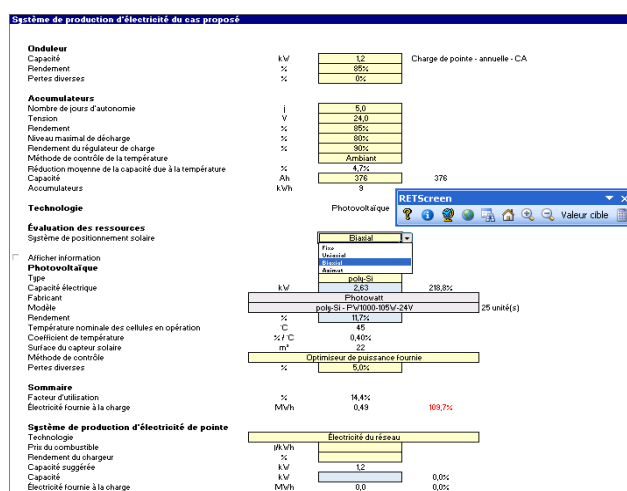


Figure 7 : exemple de feuille de calcul RETScreen dédiée au dimensionnement de l'installation PV

Les feuilles dédiées au PV (Fig. 7) permettent le calcul de la production, des coûts sur le cycle de vie et des réductions d'émissions de gaz à effet de serre pour des installations :

- raccordées au réseau (régional ou isolé),
- autonome (simple : PV/batterie ou hybride : PV/batterie/génératrice),
- ou dédiées au pompage de l'eau.

L'étude se déroule en plusieurs temps et sur plusieurs feuilles :

- l'entrée des paramètres standards nécessaires aux analyses (lieu, type d'installation, devise...).
- la définition de la charge journalière et annuelle pour les deux installations (hors connexion réseau),
- la spécification des installations étudiée (à partir d'un modèle proposé) et de référence. C'est ici que l'on précisera certaines caractéristiques de l'installation, par ex :

- régulation MPPT de la charge batterie,
- présence d'un système hybride (éolienne, groupe électrogène...),
- constituants,
- poursuite motorisée du soleil, ...etc.

Une aide contextuelle est en permanence accessible et facilite les prises de décision.

La comparaison permanente entre un système étudié et un système de référence est une des originalités de RETScreen. Le système de référence est celui qui est utilisé jusqu'à présent (rénovation) ou qui pourrait être mis en œuvre (création). Dans les 2 cas il s'agit de technologies conventionnelles (combustibles fossiles ou approvisionnement par le réseau). Des résultats de prédimensionnement commencent alors à apparaître et permettent à l'utilisateur de conduire son étude. Remarque : pour une installation autonome, le modèle RETScreen ne calcule pas la probabilité qu'un manque d'énergie survienne (fiabilité du système).

- l'estimation des coûts. Le modèle considère les coûts d'investissement initiaux et les frais annuels récurrents,
- l'estimation du potentiel de réduction d'émissions de gaz à effet de serre (GES). Attention : ce calcul est effectué en tenant compte d'un mix énergétique qui n'a que peu de chance de correspondre à celui de la France étant donné son particularisme nucléaire,
- l'analyse financière assez poussée qui permettra aux professeurs en STS électrotechnique d'aborder certaines notions inscrites à ce référentiel de formation,
- l'analyse de sensibilité et de risque économique aux variations des paramètres techniques et financiers clés.

En plus de ces feuilles de calcul thématiques, on a accès à des « outils » complémentaires conçus pour nous assister dans le calcul de certaines valeurs intermédiaires au cours de l'étude. Ex :

- appareils et équipements : détermine l'utilisation annuelle d'électricité pour diverses charges électriques, à partir du facteur d'utilisation et du nombre d'heures d'utilisation.
- prix de l'électricité – mensuel : détermine le prix moyen de l'électricité pour le cas de référence, à partir de renseignements disponibles sur la facture mensuelle d'électricité.
- équivalences de GES : compare la réduction annuelle nette d'émissions de GES dans des unités plus faciles à visualiser (p. ex. « Automobiles et camions légers non utilisés »). Attention : ces valeurs sont basées sur

des références nord-américaines d'utilisation de l'énergie.

- conversion d'unités,
- pompage de l'eau : calcule la consommation d'électricité en fonction des besoins quotidiens, des hauteurs d'aspiration et de refoulement, de la hauteur manométrique et des pertes de charge. Le type de pompe et de moteur ainsi que leur rendement est aussi pris en compte dans le calcul.
- et même « personnalisé » pour permettre à l'utilisateur de construire ses propres outils. Ils peuvent être employés, par exemple, pour entrer plus de détails sur le projet, pour préparer des graphiques, pour exécuter une analyse de sensibilité plus détaillée, pour développer un nouveau modèle ou pour créer une nouvelle base de données.

Un site web très riche (cours en ligne, études de cas et exemples d'études, manuel de l'utilisateur et e-manuel d'ingénierie (explications des modèles utilisés), foire aux questions, ...) accompagne RETScreen. Seule ombre au panneau : l'outil fonctionne exclusivement sur une plateforme Microsoft® Windows avec Excel et .NET framework ce qui nous semble contradictoire avec les objectifs pourtant affichés de large diffusion du produit...

- **Archelios** (www.archelios.fr) est développé depuis 2001 par Cythelia (www.cythelia.fr). Conçu initialement dans le cadre d'un projet pédagogique avec des étudiants du Master Verdec de Polytech'Savoie, sous Excel et à partir d'algorithmes et de modèles toujours consultables par l'utilisateur, il a été sans cesse enrichi depuis et permet désormais d'effectuer la détermination du gisement solaire, le dimensionnement d'une installation photovoltaïque et l'évaluation économique du projet pour les trois principaux modes de production : le connecté réseau (HT compris), le connecté réseau sécurisé et l'autonome. Il s'agit maintenant d'un logiciel libre distribué sous licence CeCILL (www.cecill.info). Contrairement à RETScreen ou d'autres, les bibliothèques informatiques choisies lors de son développement en C++ permettent de le faire fonctionner sur les plateformes Windows, Mac et Linux, ce qui ravira les alter-Microsoft.

La base de données, commercialisée elle, est constituée de plus de 140 stations en France métropolitaine (découpée en 4 régions), 23 dans les DOM-TOM (450 en tout dans le monde) et de l'ensemble des constituants (609 onduleurs, 176 batteries, 62 régulateurs et 29 transformateurs). Les tarifs s'étalent de 300 euros HT (1 région/1 poste) à 1500 euros HT (monde/5 postes) et Cythelia est prêt à mettre en place un tarif enseignement si la demande se

manifeste. Toutes les fonctionnalités d'Archelios sont disponibles (calculs, enregistrement de projets, etc...) même sans achat d'une de ces bases de données. Quelques bases météorologiques et matérielles sont d'ailleurs fournies avec l'application téléchargée, permettant ainsi du soin apporté à la qualité de ces ressources, et surtout la possibilité est offerte d'éditer les caractéristiques relatives à la station météo et aux constituants de son choix pour les utiliser dans une étude.

Pour la France et les zones frontalières, le calcul des masques lointains se fait automatiquement à partir des données topographiques de la NASA passées dans la moulinette des algorithmes du logiciel libre Carnaval (www.incub.net). Pour les masques proches, une méthode en 2 dimensions est sur le point d'être implémentée (prochaine version). Il sera alors possible de rentrer ce masque manuellement avec les points d'azimut et de hauteur relevés au clinomètre (très bon exercice pédagogique), comme avec l'outil du GRETh.

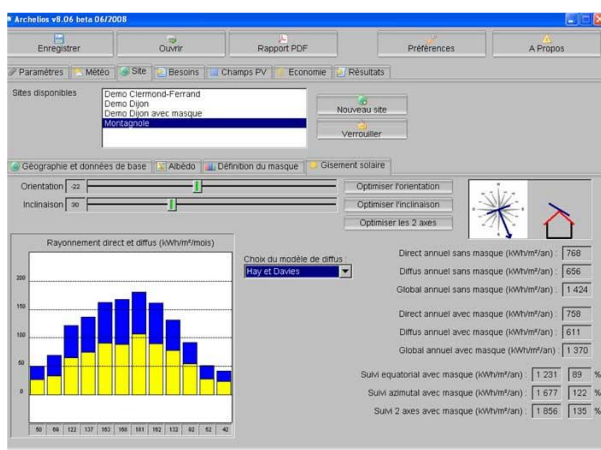


Figure 8 : écran de détermination du productible du logiciel Archelios

Archelios est principalement un logiciel de prévision de productible d'un champ en fonction de sa localisation (qui peut être différente de celle de la station météo) et est utilisé par les installateurs professionnels. L'affichage des résultats intermédiaires est dynamique et réagit aux différents réglages (inclinaison, orientation, albédo,...) et configurations (suivi du soleil, optimisations pour le mode autonome, choix de l'algorithme de transposition du diffus...) opérés par l'utilisateur (Fig. 8). Archelios intègre également quelques outils d'aide au dimensionnement (ce qui le rend très proche des applications qui seront présentées dans le chapitre suivant) :

- indicateurs de validité permettant de dire si le ou les onduleur(s) est(sont) correctement dimensionné(s) ou d'en suggérer le nombre nécessaire, en tenant compte de tensions et courant d'entrée, de la

puissance produite par le champ et de leurs caractéristiques techniques,

- préconisation de section de câbles permettant de garantir des pertes maximales en ligne de 1%,
- prise en compte (ou non) de la ventilation des modules, de l'incertitude météo, de l'encrassement des modules, de la dispersion des caractéristiques (mauvais appariement des panneaux), de l'autonomie sans soleil en mode autonome, des appareils consommateurs et des profils de consommation (besoins),
- outil visuel de calepinage intégré (Fig. 9). Concernant ce dernier point, indiquons simplement qu'à partir des dimensions du module choisi, de celles du toit, des espacements entre modules (il est possible de rentrer des espacements négatifs afin de tenir compte des recouvrements de modules) et de la manière dont les modules sont disposés, l'outil détermine le nombre de modules (et donc la puissance) qu'il est possible d'installer sur la surface ainsi que les abergements à traiter en conséquence par les couvreurs.

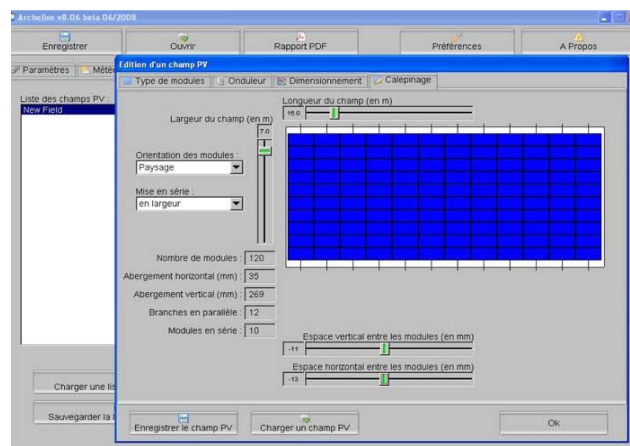


Figure 9 : outil de calepinage du logiciel Archelios

C'est la méthode TEC (Taux d'Enrichissement en Capital) développée par Bernard Chabot, économiste à l'ADEME (Cf. outils CalSol de l'INES), qui est utilisée ici pour fournir les ratios, adaptés au secteur des énergies renouvelables, nécessaires aux analyses d'investissement et. Ainsi, Archelios permet de connaître de façon rigoureuse :

- le CGA, Coût Global Actualisé, équivalent à un coût de production de l'électricité,
- la VAN, Valeur Actuelle Nette, le bénéfice réalisé à la fin de la période d'observation,
- le TRA (Temps de Retour Actualisé), le nombre d'années au bout desquelles l'investissement est amorti,
- le TRI, le Taux de Rentabilité Interne du projet,

- le TEC, Taux d'Enrichissement en Capital d'une installation photovoltaïque.

L'utilisateur peut définir précisément les coûts liés à son installation et définir les paramètres économiques pris en compte dans la méthode de calcul de rentabilité (tarif d'achat de l'électricité, TVA, inflation...).

Enfin, Archelios édite automatiquement un rapport au format PDF qui récapitule les principales hypothèses et les résultats les plus importants du projet, ainsi que le schéma d'implantation des modules.

C'est un logiciel simple à utiliser et basé sur un principe ouvert de partage du savoir (logiciel libre). Cette simplicité et cette ouverture sur l'utilisateur et d'autres applications permettent de mener une étude PV rapidement. La facilité avec laquelle on peut comparer plusieurs scénarii (orientations des champs, particularités des champs, masque/sans masque, ...) est vraiment intéressante en ce qui nous concerne.

2.2. Des applications de dimensionnement

Les applications de dimensionnement d'installations PV se caractérisent principalement par :

- des modèles de simulation horaire basés sur 8760 points (nombre d'heures annuelles) permettant d'obtenir des résultats plus précis et de prendre en compte, par exemple, les masques proches,
- des bases de données de produits extrêmement détaillées, pouvant être mises à jour et modifiables,
- des outils de définition précise des caractéristiques et de la configuration de l'installation : chutes de tension, calepinage, masques proches, association, agencement...
- des outils d'analyses financière et environnementale pointus.

- Pour aller plus loin qu'avec RetScreen, on évoquera ici **HOMER (Fig. 10)**. Nous l'avons découvert par le biais du BE de *Apex - BP Solar* qui l'utilise parfois pour ses études de systèmes hybrides, raccordés ou non au réseau, notamment pour les petites îles. Edité par le Laboratoire national des énergies renouvelables américain (NREL) et téléchargeable gratuitement (<https://analysis.nrel.gov/homer/>), HOMER est une application d'optimisation permettant l'analyse de sensibilité et l'évaluation de la faisabilité technique et économique d'un grand nombre de solutions. Il est capable de prendre en compte les variations des coûts technologiques et la disponibilité des ressources énergétiques (renouvelables ou non).

Pour chaque point simulé (heure de l'année), le logiciel détermine si la source peut subvenir aux besoins de la charge. HOMER décide automatiquement de la

gestion de la batterie et de la mise en route des générateurs thermiques si le scénario étudié en met en oeuvre. La simulation détermine alors le coût du projet sur son cycle de vie en tenant compte du capital nécessaire et des intérêts financiers, des opérations de maintenance, de changement de constituants et du combustible s'il y a lieu.

Ainsi, après la simulation des différentes configurations technologiques de production, HOMER effectue un classement des solutions satisfaisantes par coût sur le cycle de vie.

Une des fonctionnalités très intéressante d'HOMER consiste à pouvoir effectuer une analyse de sensibilité des résultats à la variation d'un paramètre (incertitude, ...) en lui affectant plusieurs valeurs. Le nombre de paramètre concerné est illimité et l'interface graphique aide à l'interprétation des résultats.

La description des modèles et des bases de données utilisés est proposée avant chaque téléchargement. Un guide de mise en service, des exemples et une aide en ligne permettent de s'approprier rapidement l'outil.

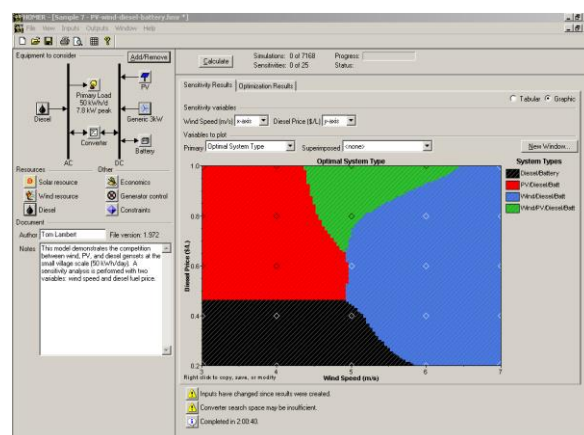


Figure 10 : vue de l'interface principale de HOMER.

- Le Groupe Energie (CUEPE) de l'Université de Genève développe depuis de nombreuses années l'outil **PVSYST** (www.pvsyst.com/fact/index.php) destiné à l'étude, au dimensionnement, à la simulation et à l'analyse de données des systèmes PV exclusivement (connecté réseau, site isolé, pompage).

L'originalité de PVSYST réside dans le niveau de détail de la définition de l'installation qu'il autorise au travers de ses nombreuses boîtes à outils et dans la qualité de ses bases de données matérielle et météorologique (d'après Meteorm, www.meteorm.com/pages/en/meteorm.php). Il rivalise en cela avec les outils « professionnels ».

Dans chaque fenêtre, des textes, des illustrations et des animations permettent à l'utilisateur d'appréhender les procédures à suivre et de comprendre la signification des paramètres utilisés. Le détail des modèles utilisés est également accessible.

PVSYST propose 3 niveaux d'étude :

- le pré dimensionnement : l'utilisateur entre la localisation géographique, l'inclinaison et l'orientation du champ, les besoins (charge, profils de consommation, autonomie...) pour un site isolé ou les possibilités (puissance, surface...) ainsi que les caractéristiques d'intégration pour un site raccordé (Fig. 11). Pas de spécifications matérielles pointues à ce niveau. En retour PVSYST détermine, à partir de données météorologiques mensuelles, la puissance des panneaux, la capacité des batteries nécessaires ainsi que la probabilité de rupture d'alimentation pour un site isolé et le productible pour un site raccordé. Dans les deux cas une petite analyse économique est également fournie permettant de jauger rapidement la pertinence d'une étude plus poussée (voir ci-après).



Figure 11 : Exemple de fenêtre de l'outil de prédimensionnement de PVSYST : choix de la technologie des cellules et du type, de l'intégration et de la ventilation des panneaux.

- le dimensionnement : basé sur des simulations horaires, ce niveau permet :
- la définition des constituants de l'installation à l'aide de l'importante base de données (matérielle, météorologique) et, si nécessaire (pompage, site isolé), des besoins et des contraintes d'exploitation,
- la définition de l'orientation du plan des capteurs (avec la possibilité de traiter la poursuite du soleil, la double orientation et l'intégration en toiture type « shed » (toit d'usine) ou brise soleil),
- la configuration détaillée (ou la prise en compte via la base de données) de paramètres pour quantifier précisément certains comportement : thermique, pertes en ligne, pertes par mauvais appariement, pertes réelles du module, pertes dues à l'angle d'incidence du rayonnement sur la surface du panneau...

- la prise en compte dans les calculs de productible des masques lointains et surtout des masques proches par l'intermédiaire d'un facteur d'ombrage (FO) fonction de la position du soleil dans la journée et dans l'année (s'applique également au diffus via adaptation). FO est obtenu grâce à un outil de CAO 3D intégré (Fig. 12) permettant de représenter le champ et les obstacles du voisinage à une date donnée. Un tel outil est aussi utile pour déterminer l'agencement des panneaux entre eux afin de maximiser la production en cas d'ombrage. Notons ici que pour ce dernier point, l'utilisation d'un outil 3D comme Google SketchUp (<http://sketchup.google.com>) est aussi possible,
- le calcul du nombre de constituants (panneaux, onduleurs / panneaux, régulateurs, batteries / panneaux, onduleurs, pompe...) nécessaires et leur association pour les trois architectures : site isolé, raccordé et pompage. L'utilisateur peut intervenir sur ces premiers résultats pour ajuster sa solution. Des avertisseurs le préviennent des éventuels problèmes ou impossibilités techniques relatifs à ses choix,
- une évaluation économique détaillée à partir des prix et coûts réels des matériels (à rentrer) et des coûts supplémentaires (investissement, maintenance...),
- le tracé de graphiques/tables personnalisables à partir de la liste des paramètres de l'installation et l'édition de rapports mettant en évidence les résultats significatifs du projet,
- l'exportation de données vers d'autres applications.

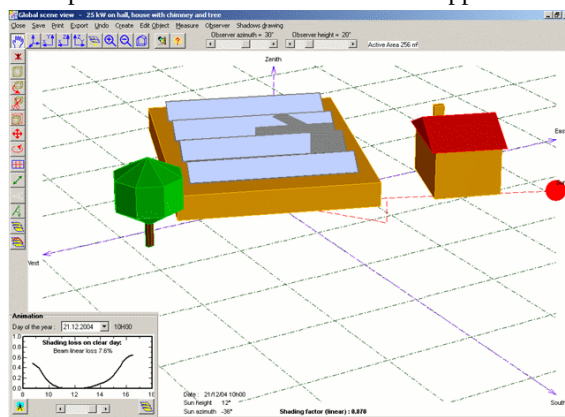


Figure 12 : Vue de la fenêtre principale de l'outil CAO de PVSYST permettant la quantification des ombres portées ici, sur des champs disposés en « sheds » sur une toiture terrasse. En rouge, la position du soleil à une heure et une date données.

- Enfin, la boîte à outils autonomes, dont les résultats peuvent également être exportés vers d'autres applications et dont l'intérêt pédagogique est indéniable :

- données solaires complémentaires (parcours du soleil, angles d'incidence, etc.),
- calculs d'irradiation et rendements sur surfaces inclinées et comparaisons graphiques,
- définition de l'intégration en « sheds » ou en brise soleil des champs,
- calcul du facteur de transposition pour l'orientation et l'inclinaison optimales,
- génération de fichiers météo horaires à partir de valeurs mensuelles,
- ensemble des graphiques présentant le comportement des constituants : à noter ceux relatifs au module PV illustrant les phénomènes d'ombrage de cellules, d'appariement, de double orientation...
- optimisation de la valeur de la tension de fonctionnement du champ, ...

Il fonctionne sous plateforme Windows, en anglais et n'est pas gratuit (licence éducation monoposte aux alentours de 500 euros), cependant vous pouvez l'utiliser sans limitations pendant 10 jours une fois installé. Extrêmement intéressant.

3. Un exemple d'installation de production

Nous indiquons en préambule qu'il est assez judicieux de mener une étude sur un système réel instrumenté et d'en comparer le comportement et les données de production à ceux d'un modèle connu, par exemple celui implémenté sur une des applications présentées précédemment. Si nous venons de montrer qu'il est facile de se procurer un tel outil logiciel, il n'en est pas de même pour ce qui est de l'installation de production. Beaucoup d'établissements n'ont pas accès à une telle structure qui évoluerait dans des conditions d'exploitations réelles proches de l'optimale. Pour pallier à cela, nous vous proposons de profiter ici des données de production mises en ligne dans le cadre du projet connecté au réseau « Soleil Marguerite » (www.soleilmarguerite.org).

3.1. Description

La société coopérative de finances solidaires La Nef (www.lanef.com) et l'association de promotion des énergies renouvelables Hespul (www.hespul.org) occupent un immeuble de bureaux à Villeurbanne. Elles ont créé une structure dont les objectifs sont la réalisation et la gestion de systèmes de production d'énergie utilisant les énergies renouvelables : l'association Soleil-Marguerite. La première réalisation de l'Association a consisté en l'équipement du toit des locaux de La Nef et de Hespul d'une centrale photovoltaïque pour la production d'électricité solaire.



Figure 13 : vue de l'installation Hespul/LaNef. Pose en toiture terrasse.

Cette installation, raccordée au réseau, d'une puissance totale de 12,84kWc, est composée de 3 systèmes indépendants provenant des principaux fournisseurs de matériels de l'époque (2003) :

- système BP-Solar, 6,12 kWc :

	Type d'onduleur	Champ photovoltaïque
Onduleur n°1	SMA SWR 1700 E	2 séries de 12 modules BP 585 (85 Wc)
Onduleur n°2	SMA SWR 1700 E	2 séries de 12 modules BP 585 (85 Wc)
Onduleur n°3	SMA SWR 1700 E	2 séries de 12 modules BP 585 (85 Wc)

- système Total-Energie (Tenesol), 2,1 kWc :

	Type d'onduleur	Champ photovoltaïque
Onduleur n°4	SMA SWR 1700 E	2 séries de 7 modules TE 1700 (150 Wc)

- système Sunwatt France, 4,62 kWc :

	Type d'onduleur	Champ photovoltaïque
Onduleur n°5	SMA SB 2100 TL	1 série de 21 modules Isofoton I-110 (110 Wc)
Onduleur n°6	SMA SB 2100 TL	1 série de 21 modules Isofoton I-110 (110 Wc)

3.2. Exploitation

Il vous est possible de consulter, à partir des données transmises par les onduleurs et mises en ligne :

- la production en temps réel, pour l'installation globale ou partielle, ainsi que les données météorologiques. Ceci permet bien évidemment de mettre en évidence le comportement de l'installation aux variations d'irradiance, de température, de qualité de l'atmosphère,

- les données énergétiques, en valeurs mensuel-les, sur l'année de votre choix et pour la partie de l'installation voulue,

- les données de production détaillées, avec un accès à des périodes d'une journée et les données électriques propres à chaque onduleur.

D'autres installations existent et communiquent sur leur existence et leurs résultats, mais l'interface mise ici à disposition du visiteur a de réelles qualités pédagogiques. Elle permet par exemple de construire les courbes, ratios ou tableaux souhaités à partir des données d'entrée que l'on sélectionne (grandeur physique, période, partie de l'installation... en abscisse ou en ordonnée) (Fig. 14 et 14bis).



Figure 14 : sélection des grandeurs à tracer (site web SoleilMarguerite).

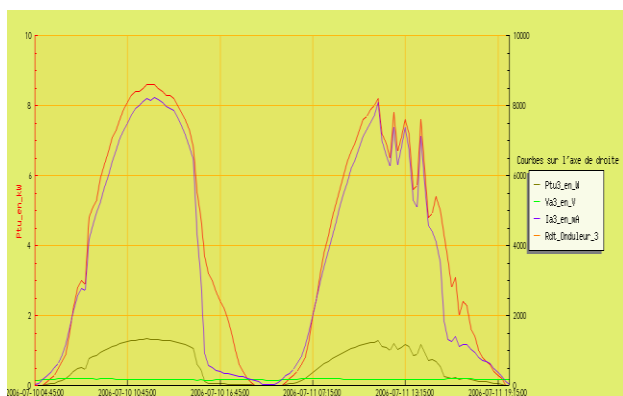


Figure 14bis : tracés correspondants (site web Soleilmarguerite).

De plus, afin de découvrir en détail l'installation et construire un document ressource adapté à l'activité, plusieurs fichiers sont téléchargeables :

- synthèse des données 2004 à 2006,
- analyse des données de fonctionnement,
- « impact qualité » sur le réseau de distribution (EdF R&D – Clamart),
- descriptif technique du système photo-voltaïque Soleil-Marguerite,
- descriptif simplifié du système photo-voltaïque Soleil Marguerite / Poster,
- données brutes de production par année (format Excel), pour effectuer son propre traitement.

4. Conclusion

Ce petit tour d'horizon forcément incomplet, même à ne considérer que les applications répondant aux critères définis au paragraphe 1, montre la richesse et la diversité des applications logicielles utilisables. C'est une bonne nouvelle car l'enseignant peut ainsi choisir dans ce large panel celle(s) qui correspond(ent) le mieux à ses besoins (niveau de détail dans l'étude, difficulté d'appréhension, aide contextuelle, outils, interface et langue, modèles utilisés, base de données intégrées ou non, génération de rapport...) et aux contraintes de l'établissement (plateforme, gratuité ou budget abordable, ...), sachant que certaines d'entre elles peuvent fonctionner ensemble (les sorties de l'une sont les entrées de l'autre).

Il nous paraît indispensable de proposer l'utilisation de ces outils à nos élèves ou étudiants, du collège aux lycées, pour accompagner les ESTI et même des projets dont nous venons de voir à quel point une installation de production d'énergie électrique à partir de la ressource solaire peut-être un support pluridisciplinaire privilégié : géographie, astronomie, génie électrique, économie, écologie et environnement s'y rencontrent et sont indissociables pour tendre vers un dimensionnement optimisé.

De même, dans le cadre des enseignements et formations professionnels (du Baccalauréat à la Licence), comment ne pas les envisager alors que beaucoup d'entre eux permettent de définir rapidement les constituants nécessaires ⁽²⁾, leurs associations et les ratios économiques et environnementaux indispensables au démarrage d'une affaire ?

5. Références

- ① Quelques collègues et étudiants ont tenté l'aventure et les résultats sont intéressants. On peut notamment citer :
 - « Chaîne de conversion solaire – PV », La revue 3EI Septembre 2006 et JEEA 2007.
 - « Gestion d'énergie en PV », Résélec, d'après les outils sous tableur de C. Glaize, Université de Montpellier.
- ② De nombreux compte-rendus d'expériences faites à différents niveaux ont été publiés ces deux dernières années dans les pages des revues « 3EI » et « Technologie » ainsi que sur le site web du Résélec.

Transfert d'énergie électrique sans fil

Noureddine HEMCHE, Alain JAAFARI

LTI- Université de Picardie Jules Verne
7, rue du moulin neuf 80000 Amiens France
E-mail: Alain.jaafari@u-picardie.fr

Résumé :

Cet article est une introduction au transfert de l'énergie électrique sans fil. On décrit le fonctionnement d'un transformateur à air associé à un onduleur à résonance pour répondre aux contraintes imposées par les sources mobiles (caténaire à induction magnétique pour alimenter des véhicules électriques).

Le transport ou le transfert de l'énergie électrique sans fil n'est plus un mythe, mais une réalité : plusieurs laboratoires ont entrepris des recherches dans ce domaine.

Les systèmes électroniques embarqués dans l'automobile, les tramways, l'avionique, la médecine, la robotique... ont contribué au développement des générateurs embarqués et au transfert de l'énergie électrique à bord de ces systèmes.

Il faut distinguer deux catégories d'applications :

- Le transport qui exploite l'utilisation des micro-ondes pour véhiculer l'énergie dans l'espace. Les essais réalisés au MIT (Massachusetts Institute of Technology) ont démontré que l'on peut alimenter une lampe de 60 W à une distance de 4 à 5 m de l'émetteur.
- Le transfert qui met en oeuvre l'utilisation d'un transformateur à air dont le primaire est fixe et le secondaire mobile.

Dans notre équipe de recherche, nous nous sommes intéressés au transfert de l'énergie électrique sans fil sur des courtes distances allant de 5 à 10 cm pour des puissances élevées 1 à 10 kW à haut rendement (80 à 90 %).

Nous avons ciblé deux domaines d'applications :

- le transfert d'énergie électrique en statique pour la recharge rapide des batteries et super capacités des voitures électriques ou des tramways,
- l'alimentation en régime permanent des véhicules électrique (remplacer l'ensemble caténaire, pantographe par un système magnétique).

Cette dernière application met en jeu des puissances élevées de plusieurs centaines de kW.

Le but de nos travaux est de montrer la faisabilité du transfert de l'énergie électrique à un récepteur compatible avec notre source. Nous avons limité nos essais à une puissance de 1 à 3 kW. Afin de valider ce concept nous avons réalisé une maquette expérimentale de 100 W dont les résultats seront exposés dans cet article, et une plate-forme d'essai de 3kW fera l'objet d'un prochain article.

1 Introduction :

L'utilisation du transformateur à air est très ancienne ; elle remonte au début de l'électricité avec les expériences des savants Tesla, Faraday... qui ont démontré que deux bobines couplées mutuellement pouvaient échanger de l'énergie.

Le couplage était réalisé par un circuit magnétique c'est ce que l'on nomme transformateur dans le jargon électrotechnique.

Les expériences réalisées sans circuit magnétique ont montré un transfert d'énergie faible, avec un rendement médiocre de 20 à 30 % d'où l'utilisation de ce principe dans les applications de transfert de données et non de puissance.

Le développement de l'électronique de puissance (convertisseur statique, diode, transistor, IGBT, MOS de puissance...) relance ces premières expériences de transformateur à air.

En effet, on peut remplacer le circuit magnétique par un couplage HF.

2 Principe :

La mutuelle induction entre deux conducteurs ou deux bobines dépend en premier lieu de la forme géométrique et de la fréquence du signal de l'émetteur.

La tension induite dans la bobine secondaire est donnée par la formule suivante :

$$U = N\Phi\omega \quad \text{Avec } \omega = 2\pi f$$

U est la valeur efficace de la tension induite,

N le nombre de spires de la bobine,

Φ le flux enlacé par la bobine,

ω la pulsation du signal de l'émetteur.

On peut augmenter la tension induite dans l'enroulement secondaire en agissant sur l'un des paramètres suivants :

- le flux enlacé par l'enroulement secondaire par l'augmentation des dimensions des enroulements (longueur, largeur...),
- le nombre de spires,
- la fréquence.

Ces paramètres ne sont pas extensibles à l'infini, l'augmentation de la fréquence entraîne des pertes par effet de peau dans les enroulements du transformateur et des pertes par commutation dans le générateur d'alimentation, qui est l'élément clef de ce système.

L'effet de peau peut être affaibli par l'utilisation de fil de Litz et les pertes par commutation seront atténuées par l'utilisation d'un convertisseur à résonance fonctionnant en commutation douce.

L'augmentation du nombre de spires ou de leur longueur entraînerait une diminution du rendement du transformateur.

Un autre inconvénient du transformateur à air est la compensation du courant magnétisant qui doit être réalisée par le générateur d'alimentation, si l'on ne veut pas surdimensionner les interrupteurs de puissance du convertisseur statique.

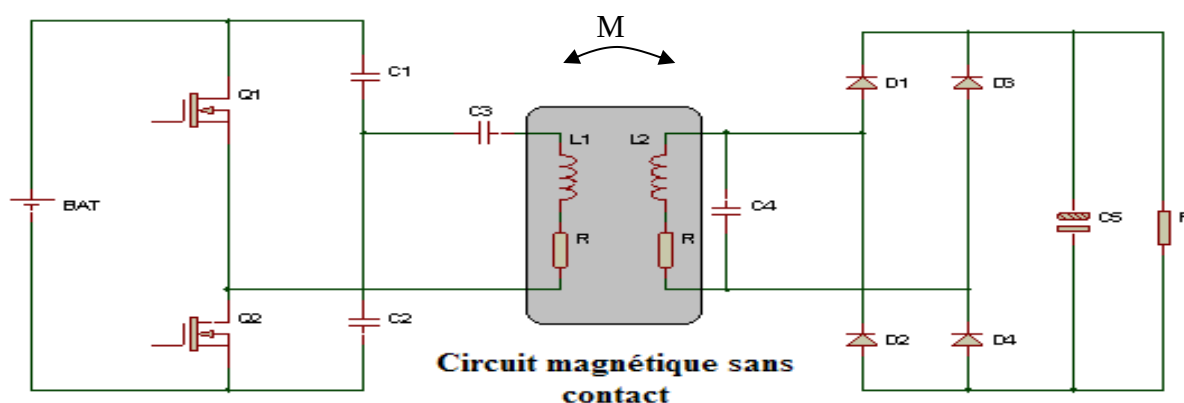


figure 1 : Convertisseur électrique pour le transfert d'énergie sans contact

Nous venons d'énumérer quelques difficultés à résoudre si l'on veut utiliser un transformateur à air dans la conversion de l'énergie électrique.

Le fonctionnement du transformateur à air est conditionné par la maîtrise des mutuelles inductances.

Il existe quatre méthodes pour déterminer ces inductances :

La méthode des flux (linéique)

- Une approche par éléments finis (2D)
- La loi de Biot-Savart
- La formule de Neumann

Nous avons opté pour la méthode de Neumann qui intègre le caractère fini des conducteurs et la non-uniformité longitudinale du champ magnétique associé.

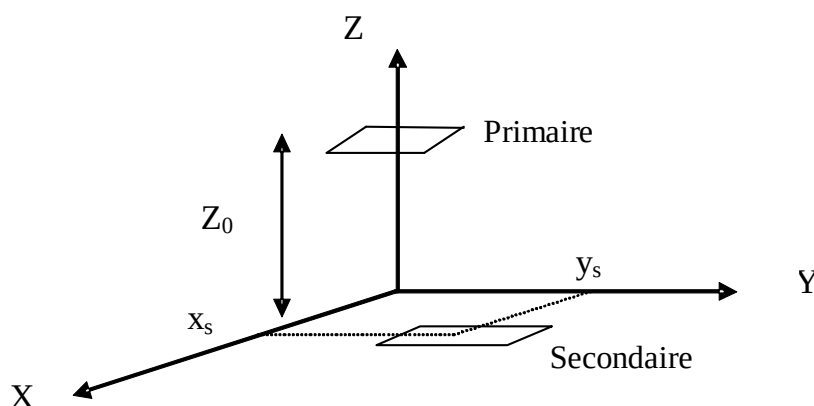


Figure 2 . Configuration spatiale du transformateur

3 Transformateur :

Pour déterminer les différents paramètres du transformateur, qui permettent de quantifier le transfert de l'énergie entre les deux enroulements, il existe deux méthodes différentes, la première est basée sur un calcul numérique comme la méthode par éléments finis. La deuxième est celle que l'on va utiliser dans cet article.

Elle s'appuie sur la méthode de Neumann. Cette dernière a l'avantage d'être beaucoup plus rapide tout en étant très proche des résultats pratiques.

Dans notre approche, nous supposons que les deux enroulements du transformateur sont constitués d'une paire de circuits couplés par mutuelle inductance et caractérisés par leur résistance et leur inductance.

Tout d'abord, nous montrerons comment déterminer la mutuelle inductance entre deux enroulements de forme rectangulaire (figure 2), puis l'inductance et la résistance de chaque enroulement. Dans cette application, nous montrons comment déterminer le nombre optimal de spires du primaire et du secondaire pour une distance verticale de séparation donnée, et une géométrie des bobines.

4 Mutuelle inductance :

D'après la formule de Neumann [6], la mutuelle inductance entre deux circuits filiformes (C_1) et (C_2) de longueur respective l_1 et l_2 (figure 3) s'écrit :

$$M = \frac{\mu_0}{4\pi} \iint_{C_1 C_2} \frac{\vec{dl}_1 \cdot \vec{dl}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (1)$$

Avec μ_0 la perméabilité du vide.

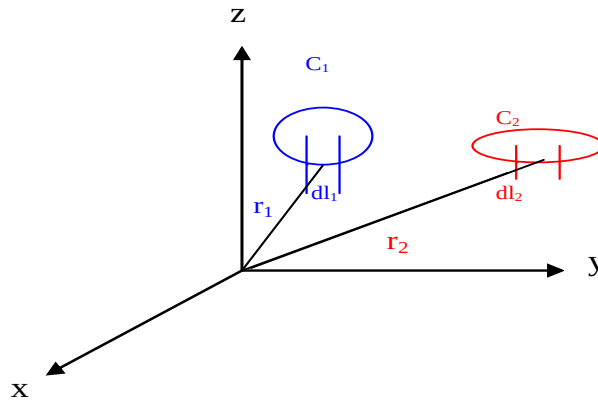


Figure 3. Circuits filiformes couplés par mutuelle inductance

L'expression de Neumann montre le produit scalaire entre les vecteurs élémentaires des circulations le long de C_1 et C_2 . Ainsi, l'inductance mutuelle entre deux fils perpendiculaires est nulle. Dans notre cas, chaque enroulement est composé d'une succession de segments droits. Les deux enroulements sont parallèles (figure 2). Ainsi, seuls les segments parallèles contribuent à la détermination de la mutuelle inductance. L'inductance mutuelle entre deux enroulements A et B est la suivante :

$$M_{AB} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_B} m_{a_i b_j} \quad (2)$$

Avec $m_{a_i b_j}$ qui est la mutuelle inductance partielle entre le segment droit a_i de l'enroulement A et le

segment droit b_j de l'enroulement B [2] [3]. N_A et N_B sont respectivement leur nombre de segments.

La mutuelle inductance entre deux segments parallèles (figure 4) déduite de l'expression (1) est :

$$M_f = 0.001[f(l_3 - l_1) - f(l_3 + l_2) + f(l_2 + l_3 - l_1) - f(l_3)] \quad (3)$$

Avec

$$f(x) = x \cdot \ln(x + \sqrt{x^2 + \rho^2}) - \sqrt{x^2 + \rho^2}$$

x et ρ sont en cm, M_f en μH .

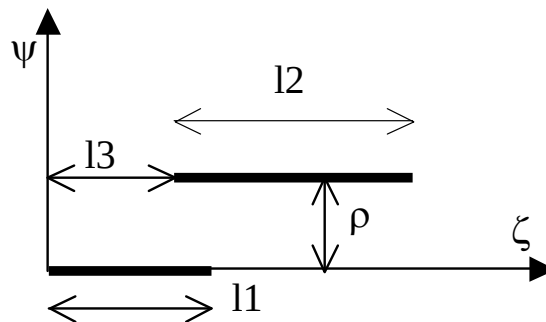


Figure 4. Inductance mutuelle entre deux segments parallèles

5 Inductance et résistance :

La résistance et l'inductance de chaque enroulement dépendent de la fréquence. Plus la fréquence augmente plus les pertes par effet Joule augmentent. Pour déterminer la résistance et

l'inductance, nous avons subdivisé chaque conducteur en plusieurs conducteurs élémentaires (figure 5). Comme dans le cas de la mutuelle inductance entre deux enroulements. La mutuelle inductance existe aussi entre deux conducteurs élémentaires dans le même enroulement.

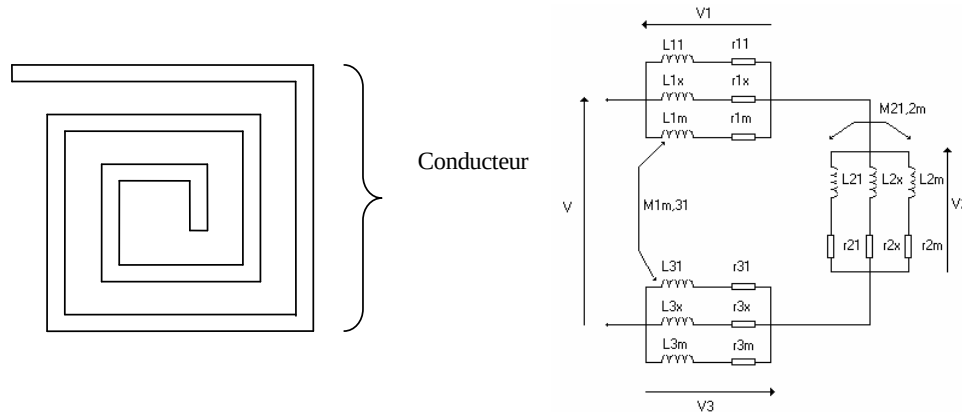


Figure 5 La géométrie de l'enroulement et le circuit équivalent pour le calcul de la résistance et de l'inductance.

La tension aux bornes de chaque conducteur élémentaire est égale à :

$$V_i = r_i \cdot I_i + j\omega \cdot \sum_{j=1}^n I_j \cdot M_{ji} \quad (4)$$

Avec :

r_i est la résistance continue du conducteur élémentaire (i), I_j est le courant qui parcourt le conducteur élémentaire (j), n est le nombre des subdivisions élémentaires, M_{ji} est calculée comme il est indiqué dans le deuxième paragraphe.

Sous forme matricielle nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ \vdots \\ V_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 I_1 + j\omega L_{11} & j\omega M_{12} & \dots & \dots & j\omega M_{1n} \\ j\omega M_{21} & r_2 I_2 + j\omega L_{22} & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ j\omega M_{n1} & \dots & \dots & \dots & r_n I_n + j\omega L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ \vdots \\ I_n \end{pmatrix}$$

Avec :

$$[V] = [Z] \cdot [I] \text{ or } [I] = [Y] \cdot [V] \quad (5)$$

[Y] étant la matrice admittance,

$M_{ii} = L_i$ est l'inductance du conducteur élémentaire, L_i la somme des inductances partielles de chaque segment droit (i) à laquelle il faut ajouter la somme des mutuelles inductances partielles entre ces différents segments élémentaires pris deux à deux [2][4].

$$L_i = \sum_{j=1}^N l_{ji} + \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N M_{mi} \quad (6)$$

N est le nombre de segments élémentaires, l_{ij} est l'inductance du segment (j) du conducteur élémentaire (i), M_{mi} est la mutuelle inductance entre les segments élémentaires (m) et (j) de l'enroulement (i). Pour le calcul de l_{ij} on utilise l'expression de l'inductance d'un conducteur de longueur (l_0) et de largeur (w) :

$$L_{\text{Rect}} = \frac{\mu_0 l_0}{2\pi} \left[\ln \frac{8l_0}{w} - 1 \right] \quad (7)$$

l_0 , w sont en (m) et L_{Rect} en (H).

Ainsi, le courant total qui traverse chaque enroulement est déduit de l'équation (4) :

$$I_{\text{tot}} = \left(\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n y_{ij} \right) \cdot V \quad (8)$$

Et l'expression de l'impédance équivalente d'un enroulement est :

$$Z(\omega) = R(\omega) + j\omega L(\omega) = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n y_{ij}} \quad (9)$$

6 Essais et mesures :

Afin de valider nos recherches dans une première étape nous avons réalisé une petite maquette de puissance 100 W. Celle-ci est constituée

- D'un convertisseur à résonance série à demi pont capacitif qui alimente le primaire du transformateur.
- Le primaire est une bobine rectangulaire de dimensions 9 * 12 cm.
- Le secondaire a la même forme que le primaire avec les dimensions 9 * 5 cm.
- La fréquence et la tension d'alimentation de ce convertisseur sont respectivement de 200 kHz et 42 V.
- Le primaire et le secondaire sont accordés sur la même fréquence. □.

Avec ces données, nous voulons par exemple obtenir le maximum de puissance dans l'enroulement secondaire pour une distance verticale $Z_0 = 4$ cm.

En utilisant la formulation décrite aux paragraphes 2 et 3, nous allons déterminer la variation de la puissance maximale dans le secondaire. Cette puissance maximale est fonction du nombre de tours dans les deux enroulements (figure 6).

L'examen de ces courbes montre clairement que pour $N_p = 7$ à 9 et $N_s = 6$ à 12 la puissance maximale atteint 94 W, N_p et N_s sont respectivement le nombre de spires des enroulements primaires et secondaires.

Compte tenu des résultats, nous avons adopté les valeurs suivantes pour les enroulements primaires et secondaire de ce transformateur: $N_p = 9$ et $N_s = 6$.

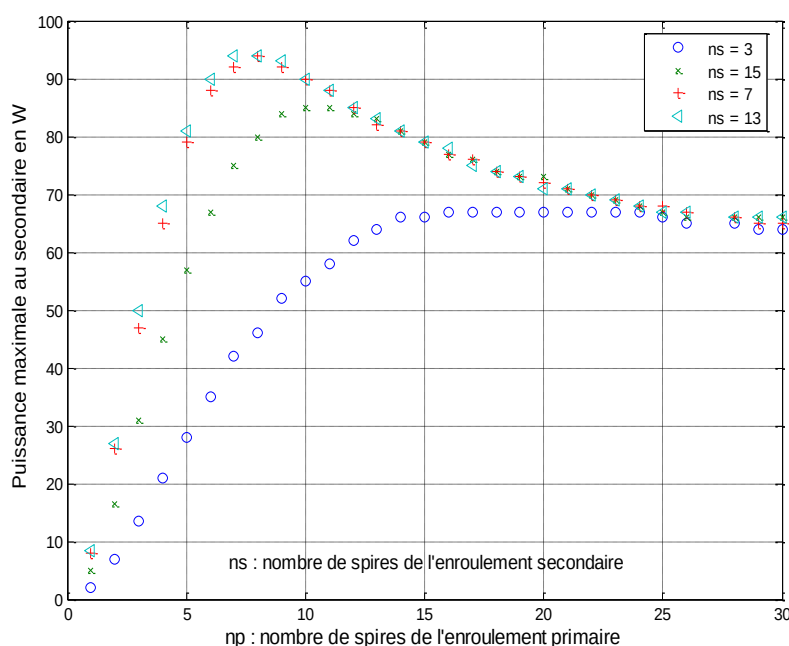


Figure 6. Évolution de la puissance au secondaire en fonction du nombre de spires de l'enroulement primaire et secondaire

6.1 Variation de la puissance au secondaire en fonction du déplacement vertical de l'enroulement secondaire :

L'examen des courbes de la figure 7 montre que pour un déplacement vertical selon l'axe Z et quand les deux axes des deux enroulements sont confondus (X

= Y = 0), la puissance est faible lorsque les enroulements primaires et secondaires sont proches. Plus Z est proche de zéro, moins la puissance reçue au secondaire est importante, ceci parce que l'impédance vue par le primaire est très élevée. La puissance maximale est obtenue pour $Z = 3$ à 4 cm. Au-delà de $Z = 4$ cm la puissance diminue.

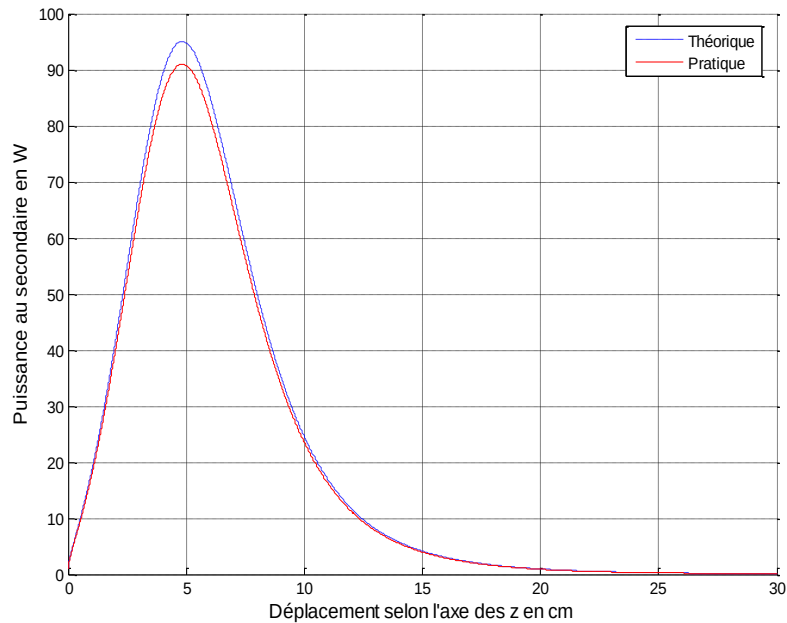


Figure 7. Puissance dans l'enroulement secondaire en fonction du déplacement selon l'axe Z avec ($X=Y=0$)

6.2 Variation de la puissance au secondaire en fonction du déplacement latéral (Y) de l'enroulement secondaire avec ($X=0$) :

Pour $Z = 1\text{cm}$ (figure 8), on remarque que la puissance au secondaire égale zéro pour les deux positions $|Y| = 8\text{ cm}$. Dans ces positions, l'inductance mutuelle est nulle. La puissance maximum de 94W est obtenue pour quatre positions :

$|Y| = 6\text{ cm}$ et 9 cm . Nous pouvons également remarquer la puissance minimale relative lorsque les

axes des enroulements sont confondus ($X=0, Y=0$). Ceci est dû à l'impédance, très élevée, vue par le primaire. Nous disposons ainsi de couplage serré, ce couplage dépend de l'espace et non pas de la fréquence. Pour $6 < |Y| < 10\text{ cm}$ le couplage est critique ; au-delà, le couplage est dit lâche.

Pour $Z > 4\text{ cm}$ la courbe (figure 9) présente un maximum, qui est obtenu lorsque les axes coïncident ($X=0, Y=0$). Au-delà, $Z = 4\text{ cm}$ le couplage est lâche.

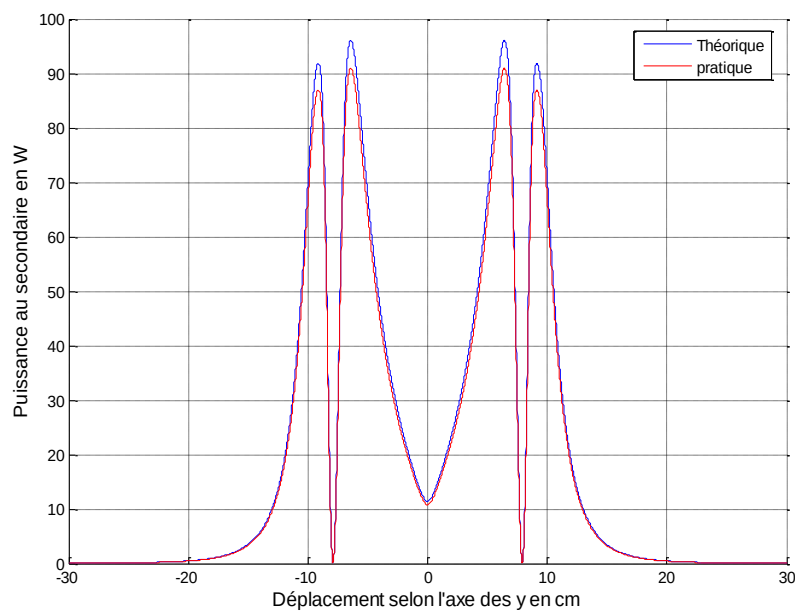


Figure 8. Puissance dans l'enroulement secondaire en fonction du déplacement selon l'axe Y ($X=0$) pour $Z=1\text{cm}$

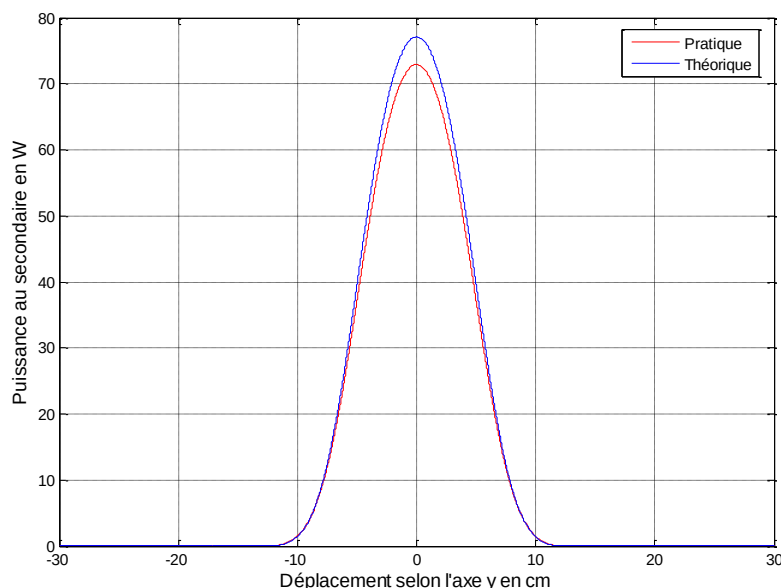


Figure 9 Puissance dans l'enroulement secondaire en fonction du déplacement selon l'axe Y ($X=0$) pour $Z = 7\text{cm}$

7 Conclusion :

Ce travail présente une méthode originale de transfert d'énergie électrique sans fil. Nous venons de voir que ce système peut être utilisé pour l'alimentation des charges en mouvement. Les champs d'applications de ce dispositif sont multiples.

Nous avons montré la démarche suivie pour la détermination des paramètres du transformateur à air. Les résultats théoriques se sont révélés en bon accord avec les mesures, ce qui nous a permis de valider la démarche proposée et nous a encouragés à entreprendre la réalisation d'une installation de puissance de 3kW, qui sera exposée dans notre prochain article.

8 Références :

- [1] H.SADKI, « Contribution à la distribution et à l'optimisation de l'énergie électrique dans l'automobile du futur », Thèse de doctorat de l'université de Jules Verne de Picardie, soutenue septembre 2003.
- [2] N. Hemche, « Etude et mise en œuvre du transfert sans contact de l'énergie électrique et de l'information dans les systèmes embarqués », Thèse de doctorat de l'université de Jules Verne de Picardie, soutenue décembre 2007.
- [3] S.Y. (RON) HUI, S.C. TANG & H. CHUNG, "Characterization of Coreless Printed Circuit Board (PCB) Transformers, IEEE Trans ON Power Electronics. Vol.15, no.6, May 2000.
- [4] A. KAWAMURA, K. ISHIOKA & J. HIRAI, "Wireless Transmission of Power and Information through One High-Frequency Resonant AC Link Inverter for Robot Manipulator Applications, IEEE Trans. On Industry Applications, Vol.32, no.3, May /June 1996, pp.503-508

[5] SS. MOHAN, MM. HERSHENSON, SP. BOYD & TH. LEE, "Simple Accurate Expressions for Planar

Spiral Inductances", IEEE Journal of Solid-state Circuits, Vol.34, no.10, October 1999, pp.1419-1424.

[6] L.B.GRAVELLE & F. WILSON, "EMI/EMC in Printed Circuit Boards – A Literature Review" IEEE Trans. On EMC, Vol.34, no.2, May 1992, pp.109-116

9 Biographies



Le Professeur Alain Jaafari dirige l'équipe transport du Laboratoire des Technologies innovantes de l'Université Picardie Jules Verne. Il est membre du Comité National des

Université et président du Club Transport de la SEE. Ses travaux récents portent sur le transfert de l'énergie électrique sans fil et la conversion de l'énergie électrique dans les systèmes embarqués de transport urbain.

Alain.jaafari@u-picardie.fr

Tél. : 33 3 22 82 75 45



Hemche Noureddine est titulaire du diplôme de docteur en génie électrique option transport de l'Université Picardie Jules Verne, du diplôme d'ingénieur en électronique de l'Université des sciences pour ingénieur et du DEA Automatique et Informatique Industrielle de l'Université des sciences et technologies de Lille. Ses travaux de recherche concernent essentiellement le transfert sans contact de l'énergie électrique et l'information dans les systèmes embarqués.

nhemche@u-picardie.fr

Régulation de vitesse d'un micromoteur à courant continu sans capteur au moyen d'un microcontrôleur dsPIC programmé par une passerelle MatlabTM/Simulink.

Julien SERRES (*) (**), Stéphane VIOLLET (**), Lubin KERHUEL (**), Nicolas FRANCESCHINI (**)

(*) Lycée Madeleine Fourcade, Avenue du groupe Manouchian BP 128 13420 GARDANNE

(**) Institut des Sciences du Mouvement, CNRS / Université de la Méditerranée, Equipe Biorobotique, CP 938, 163 av. de Luminy, 13288 MARSEILLE.

Résumé : Bon nombre de formations en automatique utilisent actuellement le logiciel MatlabTM/Simulink pour simuler toutes sortes d'asservissement lors de séances de travaux pratiques. La simulation devient alors un outil de modélisation pour la synthèse des correcteurs. Dans bien des cas, seuls les résultats de simulation sont utilisés pour mettre en œuvre la loi de commande du procédé. Dans cet article, nous proposons d'utiliser directement le schéma Simulink pour programmer une cible matérielle de MicrochipTM en utilisant une boîte à outils Matlab « Embedded target for dsPIC » spécifiquement développée à cet effet.

Nous utilisons cette méthode de conception comme un véritable outil de prototypage rapide, sur un exemple concret de régulation de vitesse de rotation d'hélice de micro-aéronefs, dont la miniaturisation demeure encore aujourd'hui un défi tant du point de vue des contraintes de masse, taille, et d'énergie. Nous proposons une méthode de régulation de vitesse sans capteur de la rotation d'un micromoteur à courant continu. La méthode est basée à partir de la mesure de la tension d'induit et du courant d'induit du micromoteur. Un régulateur estime alors la vitesse de rotation du rotor et commande cette vitesse en boucle fermée. Une telle méthode de régulation présente quatre avantages majeurs pour les microsystèmes embarqués :

- (i) elle fait réagir rapidement la vitesse de rotation à une nouvelle consigne de vitesse,
- (ii) elle rend la vitesse de rotation insensible aux perturbations aérodynamiques,
- (iii) elle rend la vitesse de rotation insensible à la décharge progressive de la tension d'alimentation,
- (iv) elle permet de réduire la masse de l'électronique embarquée.

L'utilisation d'une nouvelle génération de microcontrôleurs (dsPIC) nous a permis de construire une version miniature (13'15 mm) et de très faible masse (1,5 g) d'un régulateur de vitesse sans capteur capable de piloter deux micromoteurs indépendamment l'un de l'autre. Les faibles masse et taille de ce régulateur lui confèrent toutes les performances requises pour être embarqué à bord de micro-aéronefs hautement miniaturisés.

Mots clés : électronique de puissance embarquée, microcontrôleur dsPIC, régulation de vitesse sans capteur, passerelle MatlabTM/Simulink – dsPIC.

I. Spécificités de la motorisation des micro-aéronefs

La construction et la robotisation de micro-aéronefs demeure encore aujourd'hui un défi tant du point de vue des contraintes de masse (masse totale inférieure à 100 g), de taille (envergure inférieure à 15 cm), et de consommation d'énergie (autonomie ~15 min) [1]. Les accumulateurs au lithium-ion sont maintenant très répandus dans toutes sortes d'applications embarquées car ils possèdent deux qualités essentielles : une excellente puissance massique et volumique [2]. Les

efforts actuels se concentrent donc sur deux autres aspects qui sont : la miniaturisation des systèmes de propulsion et l'allègement de l'électronique associée.

Le micromoteur à courant continu est un actionneur de tout premier plan pour l'actionnement des micro-aéronefs, d'une part par la simplicité de son contrôle, d'autre part par la nature de son alimentation électrique. Les études les plus récentes montrent que les micromoteurs à courant continu sont largement utilisés pour sustenter ou propulser tout type de micro-robots aériens [3-11]. Leur usage simplifie les assemblages mécaniques et réduit la taille de l'électronique de

puissance associée. Dans une telle niche technologique, le contrôle de vitesse sans capteur permet des gains substantiels de masse et d'énergie sans modification majeure de la mécanique du robot. Plusieurs exemples de régulateur de vitesse sans capteur pour moteur à courant continu basés sur des circuits intégrés [12], des microcontrôleurs [13-16], ou des DSP [17] sont décrits dans la littérature. Toutefois, peu d'exemples ont été donnés d'applications en micro robotique aérienne, où les contraintes de taille, de masse et de consommation sont draconiennes. La plupart des contrôleurs de vitesse utilisés en radiomodélisme assurent une commande en boucle ouverte de micromoteurs à courant continu (avec ou sans collecteur). Ils sont donc incapables de maintenir une vitesse de rotation constante, c'est-à-dire de réguler cette vitesse de rotation en rejetant les perturbations électriques et/ou aérodynamiques. Il devient alors indispensable d'introduire une rétroaction pour rejeter diverses perturbations de type:

- aérodynamiques (dus à des effets de sol ou des rafales de vent)
(i.e., toute variation du couple de charge)
- électriques dues à une baisse graduelle de la tension des batteries
(i.e, toute variation de la tension d'alimentation)
- mécaniques dues à des non-linéarités introduites par la motorisation.

Concernant les hélicoptères radiocommandés, la vitesse de rotation du rotor principal est utilisée comme variable d'état contrôlant la portance du véhicule. Ce choix introduit des non-linéarités compliquant d'autant le contrôle en boucle fermée de l'hélicoptère [18]. Réguler la vitesse de rotation du rotor principal est incontournable si l'on souhaite stabiliser les degrés de liberté en rotation du véhicule aérien.

Nous proposons ici une mise en oeuvre d'un régulateur de vitesse sans capteur (ni mécanique, ni électromagnétique, ni optique) dédié au contrôle d'un groupe de propulsion basée sur un micromoteur à courant continu. Ce régulateur ne nécessite que la mesure de la tension d'induit et du courant d'induit. Des études récentes ont montré la fiabilité des microcontrôleurs PIC dans les systèmes de contrôle moteur [15-16]. Une nouvelle génération de microcontrôleurs (dsPIC de Microchip®) possède un cœur hybride incorporant à la fois un microcontrôleur et un DSP. Ce dernier nous permet de réguler indépendamment deux micromoteurs avec un même microcontrôleur dsPIC en utilisant les nombreux périphériques intégrés (IC, MLI, CAN). Au chapitre 2, nous décrivons comment estimer simplement la vitesse

de rotation d'un micromoteur à courant continu. Nous décrirons ensuite l'outil de prototypage rapide dans l'environnement graphique Simulink, que nous avons utilisé pour la mise en oeuvre du régulateur de vitesse sans capteur. Au chapitre 3, nous montrerons des résultats expérimentaux obtenus à partir des deux types de perturbation (aérodynamiques et électriques). Nous proposons ensuite une progression et une exploitation pédagogique pour traiter, en séances de travaux pratiques d'automatique, la régulation de vitesse sans capteur sur un banc moteur équipé de moteurs à courant continu. Nous concluons sur les autres applications potentielles de la régulation de vitesse sans capteur.

II. Mise en oeuvre du régulateur de vitesse sans capteur

A. Structure du régulateur de vitesse

Le micromoteur à courant continu (puissance 7 W, masse 8 g) utilisé dans cette étude est utilisé pour actionner l'un des deux rotors d'un mini robot aérien du laboratoire [11]. Chaque moteur consomme un courant maximal de 900 mA sous 7,2 V, et est chargé par une hélice (masse 0,8 g, diamètre 12 cm) montée à la sortie d'un réducteur à engrenages de rapport 5:1.

La figure 1 montre le schéma de contrôle en boucle fermée du régulateur de vitesse du micromoteur à courant continu sans capteur basé sur l'estimation de la vitesse de rotation.

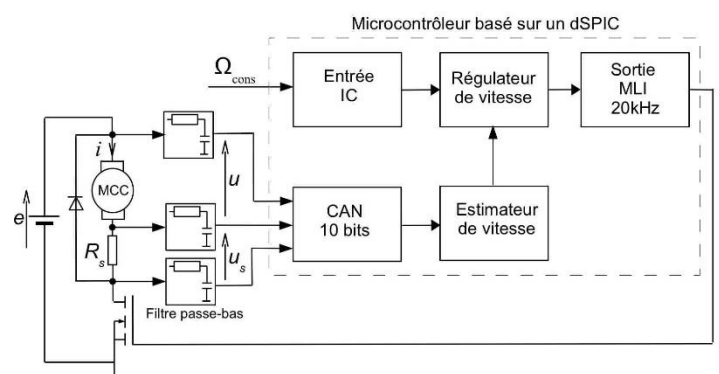


Figure 1 : Diagramme du régulateur de vitesse sans capteur. La vitesse de rotation est estimée à partir de la mesure de la tension d'induit u et du courant d'induit i traversant la résistance de shunt R_s au moyen de la tension u_s . Trois potentiels électriques sont nécessaires pour mesurer les tensions d'induit u et de shunt u_s , ils sont préalablement filtrés passe-bas au moyen de cellules RC.

B. Estimation de la vitesse de rotation

La dynamique d'un moteur à courant continu à aimants permanents est décrite par l'équation mécanique du rotor en rotation (1) et l'équation électrique aux bornes de l'induit (2) :

$$J \cdot \frac{d\Omega}{dt} + f \cdot \Omega = K_{em} \cdot i - C_c \quad (1)$$

$$K_{em} \cdot \Omega + L_m \cdot \frac{di}{dt} + R_m \cdot i = u \quad (2)$$

les notations étant définies dans le Tableau 1.

Dans l'espace de Laplace, les équations (1) et (2) peuvent, respectivement, s'écrire (3) et (4) :

$$(J \cdot p + f) \cdot \Omega(p) = K_m \cdot I(p) - C_c(p) \quad (3)$$

$$K_{em} \cdot \Omega(p) + (L_m \cdot p + R_m) \cdot I(p) = U(p) \quad (4)$$

Comme le montre la figure 1, la tension d'induit $U(p)$ est définie par la différence de potentiels :

$$U(p) = E(p) - U_s(p) \quad (5)$$

et le courant d'induit $I(p)$ est mesuré par la résistance de shunt R_s :

$$I(p) = \frac{U_s(p)}{R_s} \quad (6)$$

Comme la constante de temps J/f de la dynamique de vitesse $\Omega(p)$ (3) est très grande devant la constante de temps L_m/R_m de la dynamique du courant d'induit $I(p)$ (4), on peut utiliser le courant d'induit mesuré en régime permanent pour estimer la vitesse de rotation en gime transitoire (7). Les tensions d'induit u et de shunt u_s sont filtrées passe-bas au moyen d'une cellule RC de fonction de transfert $F(p) = 1/(1 + \tau_F \cdot p)$.

$$\begin{aligned} \Omega_E(p) &= (U(p) - U_s(p)) \cdot F(p) \\ &= (U(p) - k_i \cdot R_s \cdot I(p)) \cdot F(p) \\ &= (K_m \cdot \Omega(p) + (R_m - k_i \cdot R_s) \cdot I(p)) \cdot F(p) \end{aligned} \quad (7)$$

avec $1/k_i$ le gain en tension aux bornes de la résistance de shunt.

À partir de l'équation (3), et en raisonnant par superposition des entrées avec $C_c(p) = 0$, on peut exprimer le courant d'induit $I(p)$ en fonction de la vitesse de rotation $\Omega(p)$:

$$\frac{I(p)}{\Omega(p)} = \frac{(f + J \cdot p)}{K_m} \quad (8)$$

Paramètres	NotationLaplace	Dénomination	Unité
J		Moment d'inertie ramené sur l'axe moteur	kg.m ²
f		Coefficient de frottements visqueux	N.m/(rad/s)
Ω_{cons}		Consigne de vitesse de rotation	V
Ω	$\Omega(p)$	Vitesse de rotation	rad/s
Ω_E	$\Omega_E(p)$	Vitesse de rotation estimée	V
K_m		Constante de couplage électromécanique	V/(rad/s)
i	$I(p)$	Courant d'induit	A
C_c	$C_c(p)$	Couple de charge	N.m
L_m		Inductance d'induit	H
R_m		Résistance d'induit	Ω
R_s		Résistance de shunt	Ω
u	$U(p)$	Tension d'induit	V
E	$E(p)$	Tension de la batterie	V
u_s	$U_s(p)$	Tension aux bornes du shunt	V
$1/k_i$		Gain en tension aux bornes du shunt	-
	$F(p)$	Filtre passe-bas des tensions mesurées(constante de temps τ_F)	-

Tableau 1 : Paramètres physiques intervenant dans les équations.

En supposant que le coefficient de frottement visqueux est négligeable devant le terme d'inertie, on peut combiner les équations (7) et (8), et ainsi écrire la fonction de transfert liant l'estimation de la vitesse de rotation $\Omega_E(p)$ (en V) en fonction de la vitesse de rotation du moteur $\Omega(p)$ (en rad/s).

$$\frac{\Omega_E(p)}{\Omega(p)} = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{1 + \tau \cdot p}{1 + \tau_F \cdot p} \quad (9)$$

avec
$$\tau = \frac{J_m \cdot (R_m - k_i \cdot R_s)}{K_m^2}$$

L'expression de la constante de temps τ (9) montre que le choix du produit $k_i \cdot R_s$ est critique par rapport à R_m .

- Si on choisit $k_i \cdot R_s > R_m$, on obtient dans la fonction de transfert (9) un zéro à partie réelle négative, l'estimation de vitesse (9) devient alors un système à non-minimum de phase dégradant ainsi considérablement la rapidité du système.
- Si on choisit $k_i \cdot R_s < R_m$ en tenant compte des possibles variations de R_s en fonction de la température, on obtient un zéro à partie réelle positive dans (9).
- Si on choisit $k_i \cdot R_s = R_m$, l'estimation de la vitesse de rotation Ω_E devient proportionnelle à la vitesse de rotation moteur Ω (à la constante de temps τ_F près).

Lorsque le produit $k_i \cdot R_s$ est fixé, choisir une résistance R_s importante conduirait à obtenir une bonne dynamique vis-à-vis du CAN (Figure 1) au détriment de la tension d'induit u . Un bon compromis consiste à prendre $R_s = R_m$ avec $k_i = 1$.

C. Le régulateur de vitesse de rotation sans capteur

Le schéma-bloc (Figure 2) représente le régulateur de vitesse basé sur l'estimateur de vitesse (décrit en B.). La vitesse de rotation estimée Ω_E est comparée à une consigne Ω_{CONS} à 500 Hz. Le régulateur de vitesse incorpore un correcteur numérique de type proportionnel-intégral (PI) pour annuler l'erreur statique. L'utilisation d'un traitement numérique codé en virgule fixe nous a permis de cadencer le correcteur numérique à une fréquence d'échantillonnage de 10 kHz.

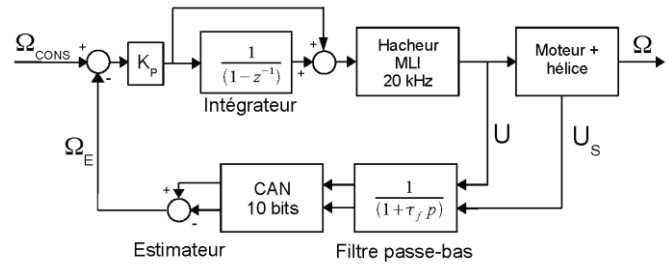


Figure 2 : Schéma-bloc de la boucle de régulation sans capteur de la vitesse de rotation Ω du moteur. Les traitements numériques (estimateur et intégrateur) sont calculés avec une période d'échantillonnage de 100 μ s.

La consigne de vitesse de rotation Ω_{CONS} est codée par une tension MLI. La vitesse maximale est atteinte pour une largeur d'impulsion de 1 ms, et la vitesse minimale est atteinte pour une largeur de 0,02 ms. On pourrait facilement adapter cette plage de largeur d'impulsions aux émetteurs/récepteurs RC standards de modélisme. Une différence importante avec les émetteurs/récepteurs RC standards, travaillant habituellement à 50 Hz, est que le régulateur de vitesse que nous avons développé reçoit une consigne de vitesse rafraîchie à une fréquence 10 fois plus élevée (500 Hz). Cet avantage réduit par conséquent d'un facteur 10 le délai du traitement des informations numériques, par rapport aux régulateurs RC conventionnels du commerce.

Le circuit de commande de puissance a été réduit à son minimum (Figure 3) en utilisant une nouvelle génération de microcontrôleur (dsPIC de Microchip®), qui offre deux avantages majeurs :

- il incorpore tous les périphériques nécessaires au contrôle moteur (MLI, CAN, IC), ce qui réduit considérablement l'électronique associée au microcontrôleur.
- il incorpore une multiplication câblée hardware 16 bits, ce qui réduit considérablement les temps de calculs.

Le régulateur de vitesse est mis en oeuvre sur un microcontrôleur dsPIC (30f2010) de Microchip® (fonctionnant à 10 MHz) dont les dimensions 5x5 mm sont extrêmement faibles. Ce microcontrôleur possède suffisamment de ressources et périphériques pour gérer deux moteurs. Pour contrôler chaque moteur, trois potentiels électriques (Figure 1) sont numérisés par le CAN intégré (6 canaux, résolution 10 bits, débit maximum d'échantillonnage 1000 kilo-échantillons par seconde) pour mesurer la tension d'induit u et la tension aux bornes de la résistance de shunt u_s .

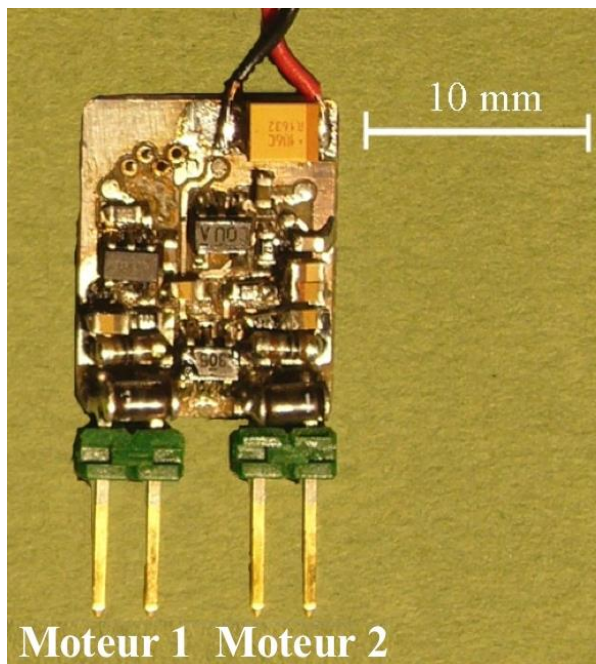


Figure 3 : Vue de dessus du régulateur de vitesse sans capteur pouvant piloter deux micromoteurs distincts. D'une masse de 1 g et d'une taille de 13x15 mm, il peut produire un courant maximal de 2 A sous 8 V. Il nécessite une alimentation électrique comprise entre 5,3 V et 16 V. Chacun des deux régulateurs est commandé par une consigne en vitesse de rotation numérique codée par une tension MLI (de 0 à 1ms) à la cadence de 500 Hz.

D Mise en oeuvre par un outil de prototypage rapide

L'implémentation du régulateur sur le calculateur dsPIC (30f2010) de Microchip™ a été réalisée intégralement sous Simulink. Le blockset « Embedded target for dsPIC » (<http://www.kerhuel.eu>) utilisé conjointement au Real-Time Workshop Embedded Coder (mathworks) constitue une solution de prototypage rapide complète permettant de cibler de nombreux microcontrôleurs Microchip© (Figure 4). Le codeur Mathworks© génère un code C lisible et adapté aux microcontrôleurs. Le blockset ajoute à la librairie Simulink des blocs permettant d'interfacer le schéma Simulink aux périphériques du microcontrôleur (Figure 5). Une fois le contrôleur validé dans un modèle Simulink simulant le système complet (contrôleur + modèle dynamique du moteur), la partie contrôle est copiée telle quelle dans un deuxième schéma Simulink (Figure 5), dans lequel ces entrées-sorties sont connectées aux blocs « dsPIC » des périphériques utilisés pour interfacer le microcontrôleur au système physique (ici, via CAN et MLI). Le code C est généré, puis compilé à la volée « en un seul clic ». À partir de ce modèle Simulink, le fichier binaire peut alors être chargé dans le microcontrôleur via une interface de programmation (MPLAB© –

ICD2/ICD3/Real-Ice). Cet outil de prototypage rapide présente les quatre atouts suivants :

- il génère et compile un programme C fonctionnel sur le microcontrôleur en un clic,
- il permet un aller-retour rapide entre simulation et tests réels sur matériel,
- il permet de tracer l'évolution des variables du microcontrôleur en temps réel sous Matlab© grâce à une transmission sur l'UART ,
il permet de bénéficier rapidement des outils de Mathworks© (virgule fixe...). Simulink (Version 6.6 sous Matlab© R2007a version 7.4) génère un fichier C via :
 - Real-Time Workshop (RTW) (Version 6.6)
 - Real Time Workshop Embedded Coder (Version 4.6) [19]
 - Embedded Target for dsPIC [19] (Version d'évaluation téléchargeable)

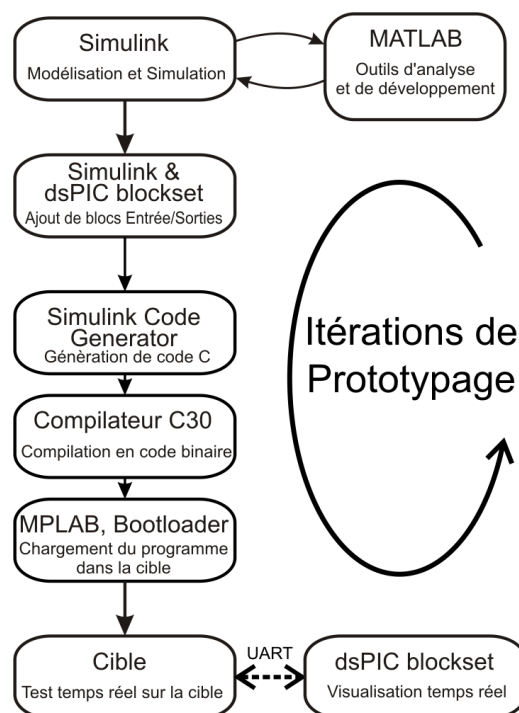


Figure 4 : Méthode de prototypage rapide : le modèle dynamique du moteur et son contrôleur sont simulés sous Simulink. Une fois l'étape d'optimisation effectuée, le correcteur numérique est alors copié dans un second schéma Simulink auquel sont ajoutés les blocs d'entrées/sorties du microcontrôleur dsPIC (Figure 5). Ce dernier schéma est alors compilé pour générer un fichier binaire capable de programmer le microcontrôleur dsPIC. Le microcontrôleur peut alors transmettre des données en temps réel, via l'UART, reçues au moyen d'une interface Matlab dédiée [19].

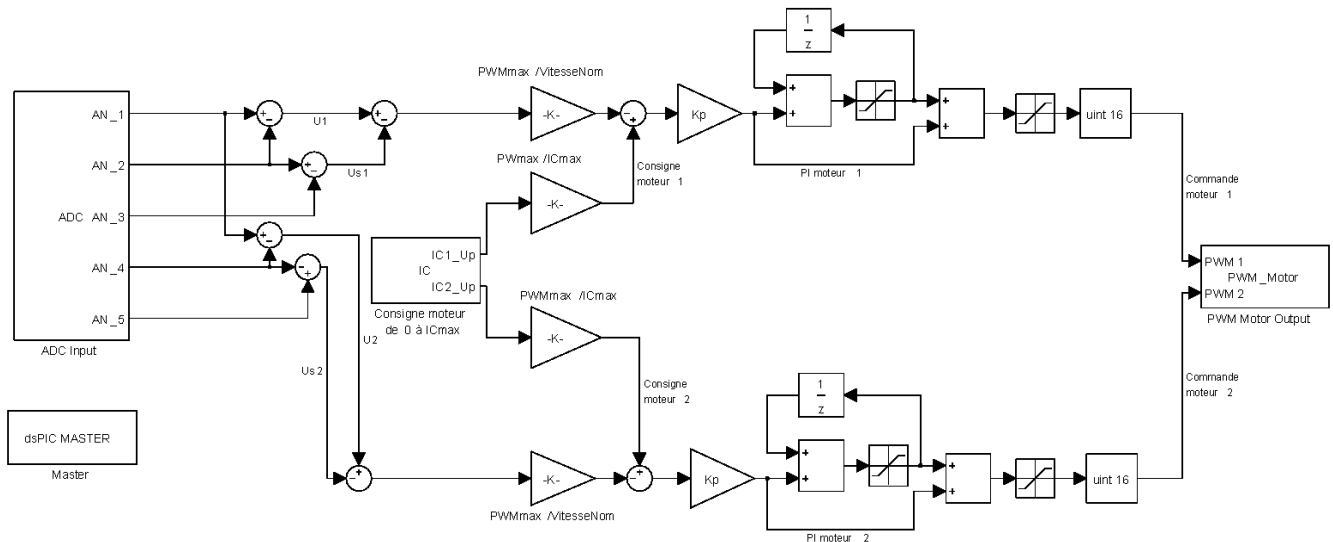


Figure 5 : Prototypage rapide sous Simulink du régulateur de vitesse sans capteur.

Les fichiers C sont ensuite compilés à la volée avec le compilateur C30 de Microchip® (version gratuite pour l'enseignement). Le fichier généré « .hex ou .coff » est ensuite chargé dans le microcontrôleur au moyen de l'outil MPLAB® IDE gratuit (Version 7.60) de Microchip®.

III. Performances du régulateur de vitesse sans capteur

A. Amélioration du temps de réponse

Pour évaluer les performances du régulateur de vitesse, nous avons comparé les réponses à un échelon de vitesse de rotation d'une hélice avec et sans la régulation :

- Lorsque le régulateur est sur « OFF », le hacheur MLI (Figure 2) est directement piloté par la consigne, de telle sorte que $U = WCONS$.
- Lorsque le régulateur est sur « ON », le hacheur MLI est piloté par l'erreur de vitesse via la boucle fermée (Figure 2).

La figure 6 montre la réponse à un échelon de vitesse de rotation de 900 tours/min (i.e. 15 tours/s) alors que l'hélice tourne en régime permanent à 22 tours/s.

La vitesse réelle de l'hélice est mesurée par un codeur optique incrémental dont la résolution est de 36 impulsions par tour. La figure 6 montre la diminution par un facteur 3 du temps de montée du système : passant de 52 ms en boucle ouverte à 16 ms en boucle fermée. L'obtention d'une bonne dynamique d'hélice en boucle fermée est un objectif majeur pour le guidage des micro véhicules aériens, qui doivent présenter une bonne réactivité vis-à-vis des comportements désirés

(suivi de terrain ou de paroi, évitement d'obstacles, vol stationnaire, manœuvres évasives, etc...).

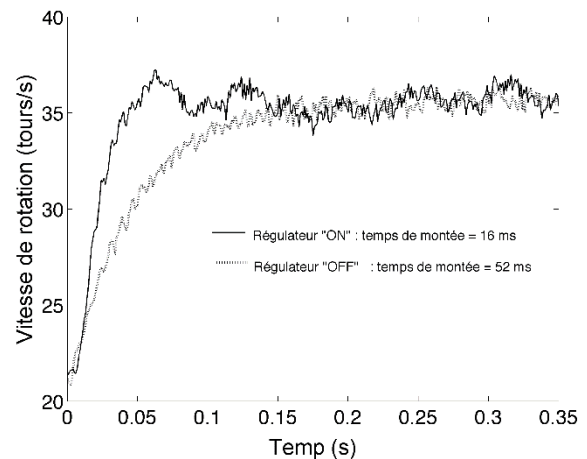


Figure 6 : Réponse à un échelon de vitesse de rotation de 15 tours/s (900 tours/min) de l'hélice appliquée à un régime permanent de 22 tours/s. Lorsque le régulateur est sur « OFF », la consigne Ω_{CONS} commande directement le hacheur MLI. $R_s = R_m = 1\Omega$, $k_t = 1$, $K_P = 1,5$ et $\tau_F = 2,3$ ms.

B. Rejet de perturbations aérodynamiques

Le second intérêt du régulateur de vitesse est qu'il rejette tout type de perturbation aérodynamique. Pour comparer la réponse de l'hélice en boucle ouverte (régulateur sur « OFF ») et en boucle fermée (régulateur sur « ON »), nous avons utilisé une turbine électrique carénée (diamètre 50 cm) pour soufflant brusquement sur l'hélice. Une vanne de déflexion du flux d'air, placée entre la turbine carénée et l'hélice, est montée sur un servomoteur pouvant tourner soudainement d'un angle de 45° pour produire des perturbations en échelon du couple de charge (Figure 7). Une rafale de vent de 1 m/s peut ainsi être appliquée en 60 ms. La figure 8 montre une série périodique (période 2,5 s) de telles perturbations en échelon appliquées à

l'hélice. On voit que la vitesse de rotation est nettement affectée par la rafale de vent que lorsque le régulateur est sur « OFF », et qu'elle est au contraire maintenue quasi constante lorsque le régulateur est sur « ON ».

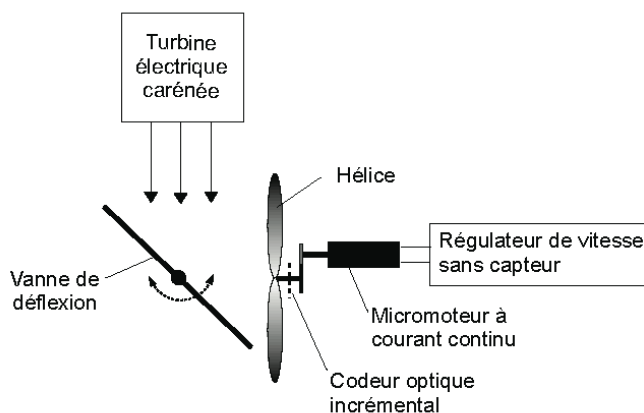


Figure 7 : Dispositif expérimental utilisé pour évaluer les performances du régulateur de vitesse sans capteur et sa capacité à rejeter des perturbations aérodynamiques (ici une rafale de vent). Une vanne de déflexion du flux d'air est montée sur un servomoteur. La vanne peut rapidement tourner d'un angle de 45° , dirigeant alors le flux d'air en direction de l'hélice. La perturbation engendrée peut être modélisée par un échelon de vent de 1 m/s.

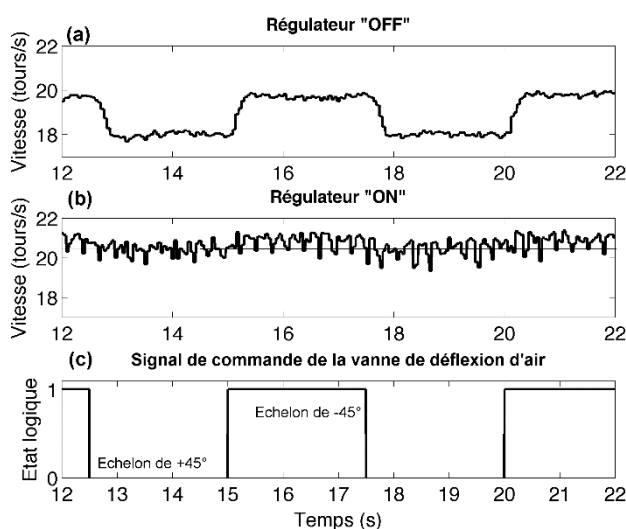


Figure 8 : Série de perturbations aérodynamiques (rafales à 1 m/s) affectant la vitesse de rotation de l'hélice. (a) Lorsque le régulateur est « OFF », la vitesse de rotation est fortement perturbée. (b) Lorsque le régulateur est activé (« ON »), la vitesse de rotation de l'hélice est maintenue relativement constante à 20,6 tours/s, en dépit des rafales appliquées périodiquement. (c) L'état logique « 1 » correspond à la vanne orientée à 45° (voir Figure 7). L'état logique « 0 » correspond à la vanne alignée parallèlement au flux d'air produit par la turbine.

C. Rejet des perturbations électriques

La figure 9 montre un troisième intérêt à l'utilisation du régulateur de vitesse sans capteur que nous avons développé. Il s'agit ici de compenser par la commande du moteur la baisse de tension progressive de la batterie d'alimentation. Cette capacité du régulateur de vitesse à rejeter des fortes variations de tension d'alimentation évite l'usage d'un convertisseur continu/continu à bord du micro véhicule aérien, ce qui permet d'augmenter l'autonomie du vol sous conditions nominales.

IV. Progression et exploitation pédagogique du régulateur de vitesse sans capteur.

A Progression en TP d'automatique

Une progression classique en travaux pratiques d'automatique pour aborder la régulation de vitesse d'un moteur à courant continu s'opère suivant quatre étapes [20] :

- 1 Identifier les paramètres d'un moteur à courant continu,
- 2 Modéliser le moteur à courant continu et son hacheur sous Matlab™/Simulink,
- 3 Modéliser la boucle de régulation et synthétiser le correcteur sous Matlab™/Simulink par diverses méthodes,
- 4 Valider le dimensionnement du correcteur sur le système physique.

Suivant cette démarche, la simulation sous Matlab™/Simulink est perçue comme un outil d'optimisation du correcteur pour que la boucle de régulation respecte un certain cahier des charges. Dans bien des cas, les étudiants doivent retranscrire le correcteur obtenu sous forme analogique ou numérique, ou bien encore programmer une cible matérielle en langage C. L'outil de prototype rapide proposé ici [19] utilise directement le schéma Simulink pour programmer une cible matérielle de type dsPIC. Cet outil permettrait donc aux étudiants de réaliser l'étape 4 sans rencontrer les difficultés inhérentes aux câblages et à la programmation du correcteur en langage C. Les étudiants pourraient alors focaliser leurs efforts principalement sur les méthodes de synthèse des correcteurs et les expérimentations.

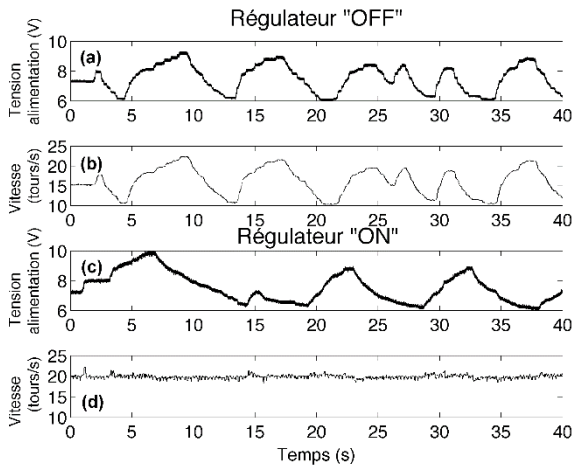


Figure 9 : Série de perturbations électriques affectant directement la vitesse de rotation de l'hélice par des variations de la tension d'alimentation. En (a) et (c), la tension d'alimentation est modifiée manuellement de manière plus ou moins aléatoire. Lorsque le régulateur est « ON », la vitesse de rotation de l'hélice est maintenue quasiment constante (d), en dépit des fortes variations de la tension d'alimentation (c).

B Autre support pédagogique possible en TP d'automatique

À défaut de disposer une hélice motorisée par un moteur à courant, les expériences peuvent être simplement transférées sur les bancs moteurs disponibles en travaux pratiques. Elle nécessite pour cela :

- deux moteurs à courant continu montés tête-bêche,
- un tachymètre pour mesurer la vitesse « vraie »,
- un rhéostat de charge,
- une résistance shunt R_s qui doit être légèrement inférieure à la résistance d'induit d'un des moteur à courant continu,
- un hacheur simple quadrant,
- deux sondes différentielles de tension,
- deux filtres passe-bas RC tels que leur fréquence de coupure soit 100 fois plus faible que la fréquence de commande du hacheur,
- deux comparateurs,
- un correcteur PI (analogique ou numérique) dimensionné pour réduire par un facteur 3 la constante de temps électromécanique d'un moteur à courant continu.
- une source de tension continue variable.

La régulation de vitesse sans capteur peut alors être : soit perturbée par des variations de couple de charge en agissant sur le rhéostat du moteur de charge (mimant ainsi les perturbations aérodynamiques), soit perturbée

par des variations de la tension d'alimentation en agissant sur la source de tension continue variable (mimant ainsi les perturbations électriques). Le schéma de l'expérience est représentée sur la figure 10.

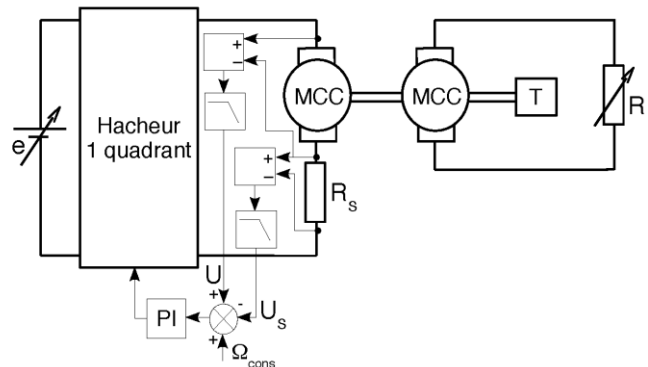


Figure 10 : Schéma du montage expérimental permettant de tester le régulateur de vitesse d'un moteur à courant continu sans capteur. Deux moteurs à courant continu MCC sont montés tête-bêche, un tachymètre T permet de mesurer la vitesse « vraie », un rhéostat de charge R permet de perturber le couple de charge du moteur, une alimentation continue variable permet de perturber la tension d'alimentation e du moteur. Le correcteur PI peut être aussi bien réalisé en analogique qu'en numérique.

V. Conclusion

Motivé par la nécessité de réguler la vitesse de rotation des hélices équipant des micro-aéronefs, nous avons conçu un régulateur de vitesse miniature (13x15 mm) et léger (1,5 g) dit « sans capteur » (ni optique, ni magnétique, ni électromécanique) capable de piloter deux micromoteurs à courant continu. Nous avons décrit une solution relativement simple à mettre en œuvre pour réguler la vitesse de rotation d'un moteur à courant continu. Cette solution satisfait aux contraintes de masse et d'encombrement d'usage à bord des micro-aéronefs car elle évite toute modification de la transmission mécanique, et l'ajout d'un capteur tachymétrique et d'un régulateur de tension des batteries de puissance.

Un avantage supplémentaire de ce régulateur est qu'il fournit une mesure précise de la tension des batteries et du courant débité. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour détecter toute surcharge de la batterie (tout particulièrement critique pour une batterie lithium-ion) et du moteur (e.g., par un blocage de l'arbre moteur).

De conception électronique relativement simple (car nécessitant peu de composants électroniques), ce régulateur de vitesse sans capteur pourrait s'adapter facilement à des moteurs à courant continu dont la gamme de puissance serait bien plus élevée : véhicule mobile à roue, vélo à assistance électrique (VAE de 250 W)...

Le développement d'un outil de prototypage rapide sous Matlab™/Simulink combiné avec des outils gratuits de développement de Microchip® nous ont permis de réduire considérablement le temps de mise en oeuvre de la loi de commande par ordinateur. Cette véritable passerelle permet de programmer un microcontrôleur dsPIC directement à partir d'un schéma Simulink.

Références bibliographiques

- [1] R. Lozano, P. Castillo, S. Salazar, and D. Lara, "Stabilisation de véhicules aériens à décollage vertical : théorie et application", Actes des 5^{ème} Journées Nationales de la Recherche en Robotique (JNRR), (Guidel, France, 5-7 oct.), pp. 189-196, 2005.
- [2] M. Broussely, "Les accumulateurs au Lithium-ion, état de l'art," La Revue 3EI, No 48, pp. 36-45, Mars 2007.
- [3] J. C. Zufferey and D. Floreano, "Fly-inspired Visual Steering of an Ultralight Indoor Aircraft," IEEE Trans. on Robotics, vol. 22, pp. 137-146, 2006.
- [4] F. Ruffier, and N. Franceschini, "Optic flow regulation: the key to aircraft automatic guidance," Robotics and Autonomous Systems, Vol. 50, No 4, pp. 177-194, 2005.
- [5] P. Castillo, A. Dzul and R. Lozano, "Real-time stabilization and tracking of a four rotor mini rotorcraft", IEEE Transactions on Control Systems Technology, vol. 12, Number 4, pp. 510-516, July 2004.
- [6] F. Ruffier, S. Viollet and N. Franceschini, "Two autopilots based on insect vision for aerial robots," Advanced Robotics, Vol.18, No. 8, pp. 771-786, 2004.
- [7] P. Pounds, R. Mahony, P. Hynes and J. Roberts, "Design of a four-rotor aerial robot," in Australasian Conference on Robotics and Automation Conference, ACRA-2002, Auckland, New Zealand, 2002.
- [8] M. Ichikawa, H. Yamada and J. Takeuchi, "Flying robot with biologically inspired vision", J. of Robotics and Mechatronics, vol. 13, pp. 621-624, 2001.
- [9] S. Viollet, and N. Franceschini, "Visual servo system based on a biologically-inspired scanning sensor," in 1999 SPIE Conf. on Sensor fusion and decentralized control in Robotics II, vol. 3839, pp. 144-155.
- [10] R. Mori, K. Hirata, and T. Kinoshita, "Vision-based guidance control of a small-scale unmanned helicopter," in IEEE IROS, 2007, pp. 2648-2653.
- [11] S. Viollet, L. Kerhuel and N. Franceschini, "A 1-gram dual sensorless speed governor for micro-air vehicles," in 2008 Proc. of the 16th IEEE Mediterranean Conference on Control and Automation (MED08), (Ajaccio, France, June 25-27).
- [12] H. Sax, "How to drive a dc motors with smart power ics," in ST Microelectronics Application Note AN380, 2003.
- [13] Z. Ahmad and M .N. Taib, "A study on the DC motor speed control by using back-EMF voltage," in 2003 Proc. of IEEE Asian Conference on Sensors AsiaSense, pp. 359 – 364.
- [14] B. Singh, J. R. P. Gupta, B. N. Singh, C. L. Puttaswamy, S. Gupta and B. P. Singh, "Sliding Mode Control of a Mechanical Speed Sensorless dc Motor Drive Fed from a Current Controlled Chopper," Electric Power Components and Systems, vol. 30, pp. 863-875, 2002.
- [15] M. Kim, J. Choi, J. Lee, H. Yoon, Y. Kim and I. Cha, "A study on the DC motor speed control for electric bicycle with the load induction unit," in 2000 Proc. of IEEE Symp. On Industrial Electronics, vol. 1, pp. 141-144.
- [16] B. S. Cunha, J. R. Camacho and C. A. Bissochi, "Single-phase induction motor speed control through a PIC controlled sinusoidal PWM inverter-the mathematical model and various load conditions," in 2001 IEEE Int. Conf. on Power Tech, Porto.
- [17] K. Ohishi, S. Matsuda and K. Ohnishi, "DSP-based DC servo acceleration control without Speed Sensor," in 1989 IEEE. IAS. Annual Meeting'89, pp.480-485.
- [18] M. van Nieuwstadt and J.C. Morris, "Control of a rotor speed for a model helicopter: a design cycle," in American Control Conference, pp. 668-672, 1995.
- [19] L. Kerhuel, "Embedded target for dsPIC," WEB: <http://www.kerhuel.eu/RTWdsPIC>.
- [20] A. Arzandé, B. Lorcet, E. Odic et F. Protat, "Régulation de vitesse d'un moteur à courant par hacheur quatre quadrants," La Revue 3EI, No 42, pp. 29-37, Sept. 2005.

Construire un mini radeau à moteur innovant avec des objets de récupération

Fanny DAVID *, Alexandre BREL *, Marc BUDINGER **

* Etudiants , ** Enseignant , INSA Toulouse

marc.budinger@insa-toulouse.fr

Résumé : Cet article décrit la réalisation simple et avec très peu de moyen d'un mini radeau propulsé par un moteur conçu sur les bases de la magnétohydrodynamique (MHD).

Contexte

Cet article est la synthèse d'un projet PPD (pour Projet Pluri Disciplinaire) d'élèves du premier cycle de l'INSA Toulouse. Le sujet donné était le suivant : « L'objectif de ce projet est l'étude de la faisabilité d'un mini radeau (format A5) à propulsion autonome à l'aide de moyens simples de fabrication et avec comme seule source d'énergie une pile. Il s'agira d'identifier et de modéliser les différents phénomènes pouvant réaliser cet objectif (magnétohydrodynamique, moteur électrique, ...). Il faudra également rechercher les différentes solutions technologiques de réalisation avec des objets courants (barquette en polystyrène, pile, aimant, file, papier aluminium, ruban adhésif...) et réaliser les prototypes. »

Introduction

Les moteurs MHD, aussi appelés accélérateurs MHD, sont principalement utilisés dans l'industrie en tant que pompes électromagnétiques et en tant qu'éléments propulsifs pour des véhicules de hautes technologies (propulsion spatiale et maritime).

Les premières recherches appliquées au développement des technologies MHD datent du milieu du XX^{ème} siècle. De nombreux pays ont entrepris des recherches militaires sur la faisabilité de véhicules propulsés par MHD (sous-marins notamment). De part le respect de ces 'secrets militaires', le 'grand public' est longtemps resté ignorant des ce type de technologie.

L'objectif de cet article est donc d'illustrer didactiquement le principe des moteurs MHD.

Principe de fonctionnement

La technologie du moteur MHD que nous allons construire repose sur le principe physique de la force de Laplace. La loi de Laplace (**figure n°1**) stipule que lorsqu'un courant électrique $\vec{I}$ circule dans un milieu (de longueur l) soumis à un champ magnétique $\vec{B}$, une

force s'applique alors sur le milieu, dirigée selon le troisième vecteur du trièdre direct ($\vec{I} \wedge \vec{B}$) :

$$d\vec{F} = I.d\vec{l} \wedge \vec{B}$$

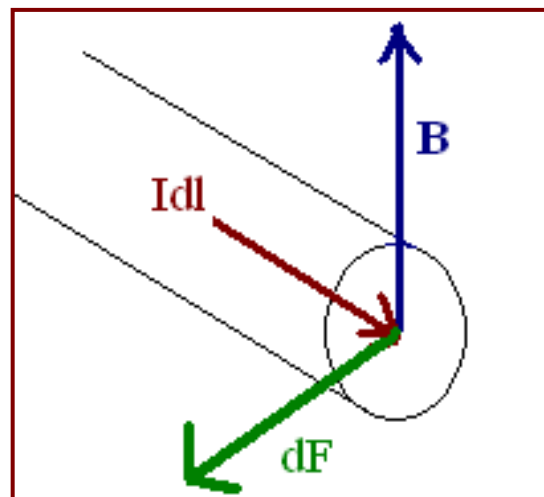


Figure n° 1 : Force élémentaire de Laplace
(Cas d'un fil conducteur)

Dans notre cas, le milieu conducteur n'est plus un fil mais de l'eau salée soumise à un courant électrique tandis que le champ est lui créé par un aimant.

Le générateur de courant est une pile reliée à deux électrodes conductrices, elles mêmes plongées dans l'eau salée. L'aimant est placé de façon à ce que le champ magnétique soit le plus grand possible entre les électrodes. Tout ce système est positionné sur un support flottant sur l'eau : le radeau.

La force de Laplace ainsi créée s'exerce sur l'eau et la met en mouvement. Sachant que le moteur (système pile, aimant, électrodes) est fixé sur le radeau, l'eau mise en mouvement repousse le tout : le radeau avance !

Notre système (moteur + radeau) est représenté sur la **figure n°2**.

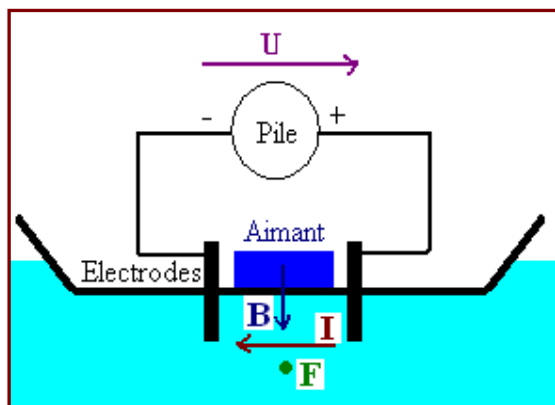


Figure n° 2 : Radeau + Moteur MHD

Construction du radeau et du moteur

Matériel nécessaire

Radeau

- Un support en polystyrène (type barquette à viande)

Moteur

- Une pile (9V avec coupleur de préférence). Une pile de voltage différent peut aussi être utilisée avec un support adapté (il vous faudra aussi du fil conducteur pour relier le support aux électrodes)
- 2 électrodes (plaques d'aluminium par exemple) de dimensions $10 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$
- Un aimant 'bouton' (diamètre 10mm)

Milieu conducteur

- Bassine remplie d'eau
- Sel de table

Outils

- Un cutter
- Du ruban adhésif isolant (chatterton)

Réalisation

Les différentes étapes de construction du radeau motorisé sont les suivantes :

- 1- Dénudez les bouts des fils du coupleur de pile. Si vous avez un support de pile, soudez deux fils de cuivre sur le support à chaque extrémité (ou collez-les avec le ruban adhésif en vérifiant le contact entre les fils et le support).
- 2- Positionnez les bouts dénudés du coupleur sur une extrémité des électrodes et maintenez les en place avec le ruban adhésif isolant en vous assurant du bon contact entre les fils et les électrodes.
- 3- A l'aide du cutter, faites deux entailles de la dimension des électrodes (environ $2 \times 10 \text{ mm}^2$) au centre de votre radeau. Espacez-les de façon à pouvoir placer l'aimant entre les deux électrodes.

4- Mettez en position les électrodes dans les entailles et l'aimant entre les électrodes

5- Remplissez votre bassine d'eau, ajoutez le sel en le dissolvant totalement (idéalement 35g/L). Le sel permet l'établissement du courant au sein des molécules d'eau entre les électrodes.

6- Branchez la pile au coupleur, et positionnez-la de façon à ne pas entraîner un trop grand déséquilibre des masses sur le radeau. Mettez votre bateau à l'eau et regardez-le avancer !

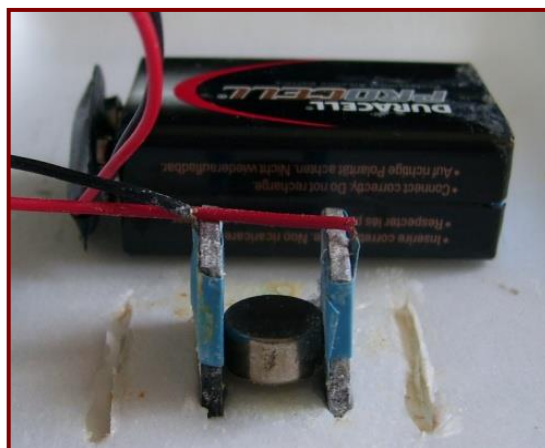


Figure n° 3 : Photo du moteur MHD

Détermination de la vitesse d'avance du radeau

Le calcul de la vitesse de translation du radeau sur l'eau peut-être décomposé en deux parties : la détermination de la force de Laplace créée et l'équilibre des forces s'appliquant sur le radeau dans un état stationnaire (vitesse d'avance constante).

Calcul de la force de Laplace

Pour appliquer l'équation donnant la force de Laplace, il nous faut connaître l'intensité du courant qui s'établit entre les deux électrodes et l'intensité du champ magnétique au niveau du passage du courant. L'intensité est obtenue en modélisant notre système électrique comme indiqué sur la figure n° 4.

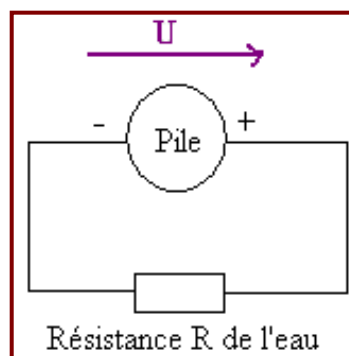


Figure n° 4 : Modélisation électrique du moteur

La résistance R de l'eau salée est calculée avec la formule suivante : $R = \frac{\rho l}{S} = \frac{l}{\sigma S}$

Avec

- ρ : résistivité de l'eau salée en Ωm .
- σ : conductivité de l'eau (inverse de la résistivité) en $S m^{-1}$. (environ 5,4 avec nos conditions de salinité et de température)
- S : surface des électrodes participant à la transmission du courant (environ 100 mm²)
- l : distance entre les deux électrodes (environ 10 mm).

Une fois la résistance calculée, on en déduit l'intensité du courant grâce à la loi d'Ohm :

$$I = \frac{U}{R}$$

Au niveau de notre radeau, I se rapproche de 0,5 A.

Le champ magnétique résultant de la présence de l'aimant est calculé à l'aide d'un logiciel de résolution de problèmes magnétiques. Pour un aimant ayant une rémanence interne de 0,3 Teslas (3000 gauss), on obtient un champ magnétique de 0,03 T environ au niveau du passage du courant (entre les deux électrodes).

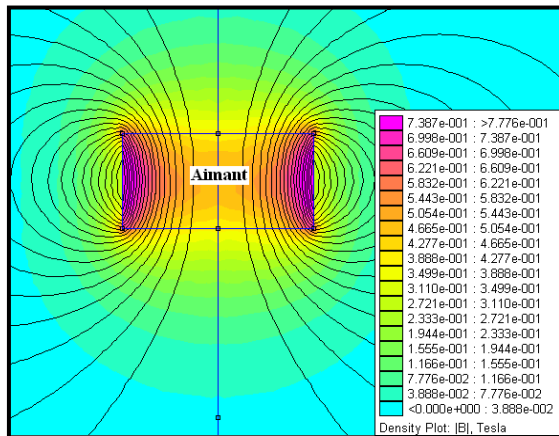


Figure n° 5 : Champ magnétique autour d'un aimant

Finalement, en considérant que le champ magnétique est constant sur la distance entre les deux électrodes ($l=0,01m$), la force de Laplace s'exerçant sur l'eau est d'environ de $1,5 \cdot 10^{-4} N$.

Equilibre des forces s'appliquant sur le radeau

La force de Laplace $\vec{F}$ s'exerçant sur l'eau implique la présence d'une force de même intensité s'exerçant sur le radeau (théorème de l'action et de la réaction).

Le radeau est aussi soumis à son propre poids $\vec{P}$, à la poussée d'Archimède $\vec{A}$ et aux forces de trainées

$\vec{T}$ s'opposant à son avancement (efforts dus aux frottements entre l'eau et la surface immergée du radeau).

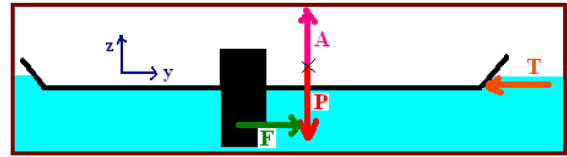


Figure n° 6 : Equilibre des forces

En appliquant le théorème de la résultante dynamique projeté sur l'axe $\vec{y}$, on obtient :

$$F - T = Ma_y$$

Avec

- a_y : accélération du radeau dans la direction $\vec{y}$
- M : masse totale du radeau (barquette + moteur MHD)

Cependant, nous avons précisé que nous cherchions à déterminer la vitesse du radeau une fois celle-ci stabilisée (état stationnaire). Dans ce cas, l'accélération est nulle et $F = T$.

Le terme T varie avec la vitesse d'avancement du radeau selon la formule suivante :

$$T = \frac{1}{2} \rho V^2 AC_x$$

Avec

- ρ : masse volumique de l'eau salée en $kg.m^{-3}$ ($=1024 kg.m^{-3}$)
- A : aire du maître-couple. Cette aire correspond à la surface immergée perpendiculaire à la direction de l'avancement. (Environ 130*15 mm²)
- C_x : coefficient de trainée
- V : vitesse en $m.s^{-1}$

La principale difficulté est la détermination du coefficient de trainée. Ce coefficient prend en compte une combinaison de plusieurs phénomènes : les frottements au niveau de la surface plane interface entre le radeau et l'eau ; les efforts exercés par l'eau contrant l'avancement sur l'avant du radeau ; les efforts générés à l'arrière du bateau par les remous de l'eau.

A l'aide de résultats expérimentaux, on approxime le coefficient de trainée à 2.

Au final, la vitesse théorique de notre radeau est de 8,7 mm.s⁻¹.

En comparant la vitesse théorique et la vitesse expérimentale que nous observons, nous remarquons une erreur assez importante. Ceci est essentiellement dû à la détermination du coefficient de trainée qui est analytiquement extrêmement difficile de part le nombre de facteurs influents.



Cependant, notre objectif de départ, faire découvrir didactiquement un principe de physique peu commun, est atteint.

Optimisation du moteur MHD

Pour obtenir une vitesse d'avancement du radeau plus importante, des modifications simples peuvent être apportées au moteur MHD.

La façon la plus efficace est d'augmenter l'intensité du champ magnétique, en superposant plusieurs aimants (ou en achetant des aimants plus 'puissants').

Conclusion

Cet article avait pour objectif de vous familiariser avec une technologie peu connue mais ayant des applications dans l'industrie actuelle, la magnétohydrodynamique. Il faut cependant savoir que nous n'avons présenté ici qu'une vision restrictive de la technologie MHD. De nombreux autres fluides autres que l'eau sont utilisés comme par exemple le plasma (gaz ionisé) dans les applications spatiales.

CONCOURS DE
PERFORMANCES EN
VÉLOS
ÉLECTRIQUES
FÊTE DU VÉLO
PARIS
6-7 JUIN 2009

Association
meet

MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE POUR LES TRANSPORTS

ValoTec

<http://www.association-meet.ens-cachan.fr>

association-meet@listes.ens-cachan.fr

ENS
C A C H A N

MAIRIE DE PARIS



SATIE

EEA

VENTE AU NUMÉRO TARIF 2008/2009

- | | | |
|---------|----|---|
| 1994-95 | 1 | La machine asynchrone (reproduction Xérox) |
| | 2 | Association machine asynchrone et convertisseur statique |
| | 3 | La machine synchrone (reproduction Xérox) |
| 1995-96 | 4 | Influence des convertisseurs statiques sur les réseaux |
| | 5 | L'électrothermie |
| | 6 | Première approche sur les réseaux |
| 1996-97 | 7 | La machine à courant continu |
| | 8 | La conversion d'énergie |
| | 9 | Les composants inductifs et capacitifs en électronique de puissance |
| | 10 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 1997-98 | 11 | Le transformateur |
| | 12 | Les capteurs |
| | 13 | Le génie électrique dans l'armement |
| | 14 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 1998-99 | 15 | Les aimants et électroaimants |
| | 16 | L'automatique en électrotechnique |
| | 17 | L'appareillage haute tension |
| | 18 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 1999-00 | 19 | La traction électrique ferroviaire |
| | 20 | Energies renouvelables |
| | 21 | Moteurs électriques pour applications de grandes séries |
| | 22 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 2000-01 | 23 | Les automatismes industriels |
| | 24 | L'éclairage |
| | 25 | L'Etat de l'Art en électronique de puissance |
| | 26 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 2001-02 | 27 | Métrologie : mesures et estimations |
| | 28 | Convertisseurs propres |
| | 29 | Les alimentations et convertisseurs embarqués |
| | 30 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 2002-03 | 31 | Mesures dans les systèmes électrotechniques |
| | 32 | Applications des micro-ondes de puissance |
| | 33 | L'électronique dans l'automobile |
| | 34 | Applications pédagogiques et réalités industrielles |
| 2003-04 | 35 | L'outil informatique dans l'enseignement |
| | 36 | La problématique de l'énergie, la place de l'électricité |
| | 37 | Applications pédagogiques et réalités industrielles |
| | 38 | Applications pédagogiques et réalités industrielles |
| 2004-05 | 39 | La production décentralisée d'électricité |
| | 40 | La production centralisée d'électricité |
| | 41 | Matériaux magnétiques pour convertisseurs d'énergie |
| | 42 | Pratiques pédagogiques et réalités industrielles |
| 2005-06 | 43 | Les réseaux électriques embarqués |
| | 44 | Réseaux de transport d'énergie |
| | 45 | Matériaux piézo électriques |
| | 46 | Applications pédagogiques et réalités industrielles |
| 2006-07 | 47 | Matériaux électro actifs |
| | 48 | Stockage de l'énergie - 1 ^{ère} partie |
| | 49 | Stockage de l'énergie - 2 ^{ème} partie |
| | 50 | Pratiques pédagogiques de l'académie de Lille |
| 2007-08 | 51 | Gisements d'économie d'énergie - 1 ^{ère} partie |
| | 52 | Gisements d'économie d'énergie - 2 ^{ème} partie |
| | 53 | FPGA (Field-Programmable Gate Array) |
| | 54 | Pratiques pédagogiques de l'académie de Toulouse |

RECUEILS DES JOURNÉES 3 E.I.

- 3 EI'95** Moteurs synchrones et leurs applications industrielles
- 3 EI'97** Convertisseurs statiques
- 3 EI'99** Contrôle et commande des systèmes électrotechniques
- 3 EI'03** L'éclairage et chauffage par induction (CD-Rom)

France : 30 € Prix unitaire Etranger : 35 € Prix unitaire

La série complète des 54 n°: 450 € (CEE) - 550 € (hors UE)
Avec copie du numéro "0"

**Tarifs en vigueur au 1^{er} décembre 2008**

UE (TVA 2,10 % incluse)				HORS UE			
1 Vol.	2 Vol.	3 Vol.	4 Vol.	1 Vol.	2 Vol.	3 Vol.	4 Vol.
12 €	24 €	30 €	40 €	14 €	28 €	35 €	46 €

BON DE COMMANDE

A retourner à la SEE - La Revue 3E.I. - 17 rue de l'Amiral Hamelin - 75783 Paris cedex 16 - France
Fax : 33 (0)1 56 90 37 19

Nom

Prénom :

Société :

Fonction:

Adresse :

Code postal Ville :

Tél. _____ e-mail souhaitable :

☐ Oui. Je commande les numéros : | | | | | | | | | | | |

Et /ou la série complète des années :

☐ Je règle la somme de : _____ €

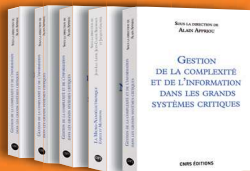
par : ☐ chèque à l'ordre de la SEE

☐ Prélèvement sur carte bancaire (Visa, Eurocard/Mastercard, American Express)

N° Carte | | | | | | | | | | Date de validité | | | |

Date de souscription ■ | ■ | ■ | ■

Date, signature, cachet (s'il y a lieu) :

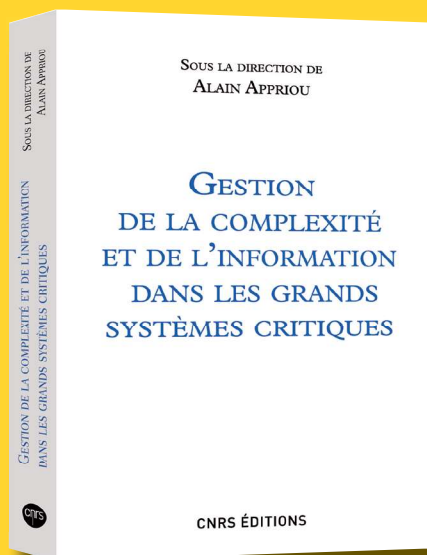


Sous la direction de Alain Appriou

GESTION DE LA COMPLEXITÉ ET DE L'INFORMATION DANS LES GRANDS SYSTÈMES CRITIQUES

A l'heure de la révolution numérique, comment maîtriser la complexité croissante des systèmes qui nous entourent ? Comment exploiter la multiplicité des moyens disponibles, la puissance des technologies émergentes, l'interactivité des systèmes, et relever les défis de la recherche et de l'innovation ? Par son ambition théorique, cette somme sans équivalent renouvelle en profondeur la connaissance des processus qui déterminent notre quotidien.

Systèmes de défense, sécurité globale, robotique, véhicules autonomes, systèmes d'information et d'aide à la décision, surveillance, production industrielle, protection de l'environnement, systèmes de transport, énergie, communications... Alain Appriou réunit ici les meilleurs experts pour proposer un tour d'horizon sans précédent des clés pour la maîtrise des systèmes complexes et de la gestion de l'information, à l'aube du nouveau millénaire. Un monument de savoirs, une vision anticipatrice et une contribution fondamentale à l'histoire des évolutions technologiques.



Entre science et vie sociétale : les éléments du futur

Société de l'Électricité, de l'Électronique et des Technologies de l'Information et de la Communication, la SEE célèbre de ses cinq quarts de siècles passés au service du progrès scientifique et technique pour accompagner les grands enjeux sociétaux de son histoire.

Afin de conforter cet événement, une collection de monographies scientifiques thématiques est éditée en partenariat entre la SEE et CNRS Éditions. Il s'agit d'un travail collectif réalisé au sein des clubs techniques de la SEE, dont les premiers ouvrages introduisent qua-

tre grands domaines représentatifs du périmètre considéré :

- la sécurité globale,
- le traitement de l'information et l'ingénierie des systèmes complexes
- la microélectronique
- l'énergie.

Cette collection a pour ambition d'apporter un éclairage didactique sur l'évolution de thématiques scientifiques majeures pour notre société, d'en cerner les perspectives et les enjeux, et surtout de proposer des voies privilégiées pour leur développement.

Elle est conçue pour accompagner les réflexions de toute personne concernée par les avenir possibles.

BON DE COMMANDE

A retourner à la SEE - 17 rue de l'Amiral Hamelin - 75783 Paris cedex 16 - France - Fax : 33 (0)1 5690 3719

☐ Je commande la monographie : "Gestion de la complexité et de l'information dans les grands systèmes critiques"
pour la somme de 39 € TTC (valable en France) + participation aux frais de port : 5 €

Nom :
Prénom :
Adresse :
Code postal [] [] [] [] Ville :
Pays :
e-mail :

Je règle la somme de : €
par ☐ chèque à l'ordre de la SEE ☐ Prélèvement bancaire (Joindre un RIB)
☐ Carte bancaire (Visa, Eurocard/Mastercard, American Express)
N° Carte []
Date de validité [] [] [] [] [] [] Date de souscription [] [] [] [] [] []

Date, signature et cachet :

☐ Je désire recevoir une facture au nom de mon employeur pour paiement à réception
Raison sociale et adresse :
Code postal [] [] [] [] Ville :
Pays : VAT :

Abonnez-vous en 2009 à la REE

Pour une vision complète de l'État de l'Art, l'évolution des techniques, leur développement et leurs applications.



- Des articles thématiques, scientifiques et techniques
- Des entretiens
- Des rubriques pratiques
- Des analyses pertinentes
- Une information très actuelle sur la vie de la profession, ses secteurs, ses marchés, ses perspectives, son calendrier événementiel
- La REE c'est 10 numéros par an (dont 1 numéro double)
10 "dossiers" et 10 "repères" de qualité, conçus par ceux et pour ceux qui font la profession



Offre Spéciale

**1 AN
D'ABONNEMENT**

**+
LE HORS-SÉRIE :**

25 ans de progrès techniques : les articles clé de la REE

+
EN CADEAU
sur DVD
plus de 500 articles
de référence

Énergie,

Télécommunications,

Signal,

Composants,

Automatique,

Informatique,

Instrumentation



Programme rédactionnel disponible
sur le site **www.see.asso.fr**

BULLETIN D'ABONNEMENT 2009

A retourner à la SEE - Service Abonnements, 17 rue de l'Amiral Hamelin - 75783 Paris cedex 16 - France - Fax : 33 (0)1 5690 3719

Oui,* je m'abonne à la REE pour l'année 2009 et je recevrai 10 numéros (dont 1 numéro double) (ISSN : 1265-6534) (TVA 2,10%)

* cocher ci-dessous la case correspondante

☐ France et UE 165 € ☐ Reste du monde 175 € (HT)

☐ France et UE + Hors-Série + en cadeau le DVD** 198 € ***

☐ Abonnement reste du monde + Hors-Série + en cadeau le DVD** 208 €***

☐ Tarif spécial adhérent France et UE 102 €

☐ Tarif spécial adhérent France + Hors-Série + en cadeau le DVD** 135 €***

Indiquer votre numéro de membre :

(pour devenir adhérent : télécharger le bulletin d'adhésion sur le site www.see.asso.fr ou vous renseigner en appelant au 01 5690 3709)

*** Quelques 500 articles de références des domaines de l'Énergie, des Composants, du Signal, des Télécoms et de l'Informatique.*

*** Incluant participation aux frais d'envoi 3 €

Nom et prénom :

Adresse :

Code postal Ville :

Pays :

e-mail :

Conformément à la Loi Informatique et Libertés du 06/01/1978, vous disposez d'un droit d'accès et de rectification aux informations qui vous concernent. Contacter le Service Abonnements de la SEE

Je règle la somme de : €

par ☐ chèque à l'ordre de la SEE

☐ Carte bancaire (Visa, Eurocard/Mastercard, American Express)

N° Carte _____ Date de validité _____

Date de souscription

--	--	--	--	--	--

Date, signature et cachet :

☐ je désire recevoir une facture au nom de mon employeur pour paiement à réception

☐ je désire recevoir une facture au nom de mon employeur pour paiement à réception
Raison sociale et adresse :

Code postal Ville :

Pays : VAT :