



HAL
open science

Étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de H₂O et la co-électrolyse de H₂O et CO₂ à haute température

Lucile Bernadet

► **To cite this version:**

Lucile Bernadet. Étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de H₂O et la co-électrolyse de H₂O et CO₂ à haute température. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0312 . tel-01674502

HAL Id: tel-01674502

<https://theses.hal.science/tel-01674502>

Submitted on 3 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie De La Matière Condensée

Par **Lucile BERNADET**

**Étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de H₂O et la
co-électrolyse de H₂O et CO₂ à haute température**

Sous la direction de Fabrice MAUVY
et l'encadrement de Magali REYTIER et Jérôme LAURENCIN

Soutenue le 28 novembre 2016

Devant la commission d'examen formée de :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche,	ICMCB, Bordeaux	Président
Mme. RINGUEDÉ, Armelle	Chargée de Recherche,	IRCP, Paris	Rapporteur
M. VERNOUX, Philippe	Directeur de Recherche,	IRCELYON, Lyon	Rapporteur
M. DESSEMOND, Laurent	Professeur,	LEPMI, Grenoble	Examineur
Mme. CAPELA, Sandra	Ingénieur Chercheur,	ENGIE	Invité
M. MAUVY, Fabrice	Professeur,	ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
Mme REYTIER, Magali	Ingénieur Chercheur,	CEA, Grenoble	Co-encadrant
M. LAURENCIN, Jérôme	Ingénieur Chercheur,	CEA, Grenoble	Co-encadrant

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois ans de travail et de collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), où je suis restée les 6 premiers ainsi que les 6 derniers mois, et le Laboratoire de Production d'Hydrogène (LPH) faisant partie du LITEN/CEA-Grenoble où j'ai passé les deux années intermédiaires de cette thèse. Je remercie donc les directeurs de ces deux entités pour m'avoir accueillie et permis de mener à bien ce projet.

Ceci n'aurait jamais pu voir vu le jour sans les personnes ayant pensé et porté ce sujet puis m'ayant accompagnée durant ces trois années. Ma plus grande gratitude s'adresse ainsi à *Fabrice Mauvy*, *Magali Reytier* et *Jérôme Laurencin*. Merci pour votre savoir, votre disponibilité, vos encouragements et la confiance que vous m'avez accordée. J'admire votre passion et votre enthousiasme pour ce que vous faites et j'espère être animée de la même flamme dans ma vie professionnelle future.

Je remercie *Armelle Ringuedé* et *Philippe Vernoux* pour avoir accepté de rapporter ces travaux. Je les remercie également ainsi que les autres membres du jury *Mario Maglione*, *Laurent Dessemond* et *Sandra Capela* pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mon travail.

Cette thèse et plus généralement ces 3 années de vie n'auraient pas été les mêmes sans mes collègues bordelais et grenoblois.

Je souhaiterai tout d'abord remercier, au sein de l'ICMCB, le Groupe 1 dans sa globalité ainsi que le service collectif qui veille au bon fonctionnement du laboratoire et notamment *Fabien Palencia* et *Frédérique Bonnet* que j'ai dû embêter le plus.

Plus amicalement, je remercie : *Sébastien* pour son aide indispensable au laboratoire ainsi que les bons moments partagés autour de cafés, raclettes ou ballons de basket, *Clément*, pour nos centaines de messages dédiés à faire avancer la science (ou pas) et à ceux pour changer le monde (ou pas non plus) et pour le reste, la team café/bière 2013/2014 *Aurélien*, *Vaibhav*, *Pierre*, *Mathias* puis la team bière/café/bière 2016 *Thomas*, *Quentin*, *Timothée*, *Alberto*, *Iñaki* et *David*.

Mes remerciements s'adressent maintenant à l'équipe du LPH qui m'a chaleureusement accueillie à Grenoble. Au nom de Pénélope, merci à ceux qui m'ont aidée en travée 12 à faire fonctionner Tedhy malgré les galères rencontrées (le plus mémorable restera la volatilisation

des bouteilles de gaz en cours d'essai...). Je pense alors à *Georges* mon maître Jedi tedhysien pour sa rigueur et sa patience, *Michel* pour son aide précieuse lors des changements de montage, *Pascal* pour ses cours de cintrage de tuyaux et pour tout le reste (je suis heureuse de maintenant connaître un véritable homme de la montagne !), *André* pour ses lignes de programmation d'automate en or, *Lionel* pour son expertise en μGC , *Bruno* pour ses magnifiques dépôts de verre et finalement *Thomas* pour ses gros biceps. Je remercie également *Guilhem* pour son aide avec Comsol, *Marie* et *Stéphane* pour nos discussions scientifiques et autres, sans oublier tous les autres permanents.

Merci à *Maxime*, pour ces deux années partagées dans le même bureau. Tu auras été d'un grand soutien, à dose de Carambar pour surmonter les baisses de moral et autres découragements matlabien ou comsolien ! Je pense également aux bons moments passés avec les « non-permanents » : *Myriam* (merci pour tes corrections :)), *François*, *Luca*, *Julien*, *Sophie*, *Hamza*, *Sergi* et *Pauline*, merci à eux.

Je terminerai ce paragraphe grenoblois avec des remerciements adressés aux membres et ex-membres de la travée d'à côté, qui ont grandement contribué à ma vie hors du laboratoire autour d'un verre, sur la piste du Vieux Minou ou encore sur des parois d'escalade : *Samira*, *JS*, *Bertrand*, *Denis*, *Rémi*, *Benjamin*, *Benoît*, *Baptiste*, *Marco*, *Jérémy* et *Alizée*. Merci aussi à *Maxime* mon coloc pour m'avoir supportée au quotidien !

Je conclurai ces remerciements en m'adressant à mes proches qui m'ont accompagnée jusque là, merci pour tout. Un merci particulier à ceux ayant pu faire le déplacement pour me soutenir lors de l'oral, notamment *Lolo* et *Gerard* venus de loin. Et finalement, je remercie du fond du cœur mes parents et mon frère pour leur présence sans faille.

SOMMAIRE

Notations.....xiii

Listes des figures.....xvii

Listes des tableaux.....xxiii

Introduction 1

Chapitre 1 : État de l'art de l'électrolyse à haute température..... 7

I. Présentation de la technologie à haute température 9

1. Principe de fonctionnement 9

2. Grandeurs caractéristiques des performances des cellules..... 16

3. Techniques de caractérisation des performances 19

II. De l'électrode au système : état de l'art des résultats expérimentaux..... 22

1. Matériaux du cœur de l'électrolyseur et architectures mises en œuvre 22

2. Caractéristiques des monocellules complètes 28

3. Performances des assemblages de plusieurs cellules (stacks)..... 35

4. Systèmes complets 37

III. De l'électrode au système : études par modélisation 40

1. Modélisation à l'échelle de l'électrode 40

2. Modélisation d'une cellule complète 41

3. Modélisation du système complet..... 44

IV. Objectifs de cette thèse..... 44

Chapitre 2 : Études expérimentales en mode électrolyse et co-électrolyse.. 47

I. Description du montage et protocole des mesures..... 49

1. Composition et morphologie des cellules céramiques étudiées 49

2. Description du banc de test TEDHY..... 51

3. Protocole de mesures des essais..... 62

II. Résultats expérimentaux..... 65

1. Validation du banc de test..... 65

2. Performances électrochimiques en mode électrolyse de l'eau..... 70

3. Performances électrochimiques en mode co-électrolyse 80

III. Conclusion.....	84
Chapitre 3 : Description et validation des modèles mis en œuvre.....	85
I. Description des modèles.....	87
1. Géométrie du système d'étude.....	88
2. Présentation des modèles en mode électrolyse de l'eau.....	89
3. Présentation des modèles en mode co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone	101
4. Mise en œuvre numérique.....	107
5. Grandeurs d'entrée des modèles	109
II. Etudes comparatives des différents modèles dans chacun des modes.....	110
1. Validation à pression atmosphérique	111
2. Validation sous pression	117
III. Validation des modèles sur la base des données expérimentales	119
1. Validation à pression atmosphérique et détermination des paramètres inconnus	119
2. Validation des modèles en mode électrolyse sous pression.....	123
3. Validation des modèles en mode co-électrolyse sous pression.....	125
IV. Conclusion.....	129
Chapitre 4 : Simulations du fonctionnement en mode électrolyse et co-électrolyse.....	131
I. Impact de la pression sur les mécanismes électrochimiques et chimiques.....	133
1. Evolution de la tension en circuit ouvert sous pression	133
2. Influence de la pression sur les propriétés de transport	134
3. Etude des surtensions d'activation en fonction de la pression.....	140
4. Analyse des mécanismes en mode co-électrolyse.....	145
5. Conclusion intermédiaire	152
II. Cartographies des performances de la cellule selon les conditions opératoires.....	154
1. En mode électrolyse de l'eau	155
2. En mode co-électrolyse.....	163
3. Conclusion	176
Conclusion.....	180

Annexes.....	188
Tableaux récapitulatifs des conditions opératoires pour chaque essai expérimental exploités dans ce manuscrit	187
Simulation de l'équilibre thermodynamique en co-électrolyse sous pression.	190
Bibliographie.....	195

NOTATIONS

a_i	Activité de l'espèce i	-
ASR	Area Specific Resistance	$\Omega.m^2$
D	Coefficient de diffusion	
β	Coefficient de partage de surface	-
B_0	Coefficient de perméabilité	m^2
α	Coefficient de transfert	-
σ	Conductivité	$S.m^{-1}$
k	Constante cinétique	
K_e	Constante d'équilibre thermodynamique	
F	Constante de Faraday	$96485 C.mol^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$
i	Courant (densité de)	A (ou $A.m^{-2}$)
n_i	Débit de l'espèce i	$mol.s^{-1}$
E_a	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
δ	Epaisseur des couches	m
τ	Facteur de tortuosité	-
A	Facteur pré-exponentiel	
N_i	Flux de l'espèce i	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
ω_i	Fraction massique de l'espèce i	-
y_i	Fraction molaire de l'espèce i	-
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$g.mol^{-1}$
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	$g.m^{-3}$
n	Nombre d'électrons	-
OCV	Open Circuit Voltage	V
ε	Porosité	-
P_t	Pression	bar ou Pa
\bar{r}	Rayon moyen des pores	m
R	Résistance	$\Omega.m^2$
S	Surface active	m^2
η_x	Surtension	V
ΔV_{rev}	Surtension réversible	V
τ_{eff}	Taux de conversion effectif	-
τ_{elec}	Taux de conversion faradique	-
r_i	Taux de formation de l'espèce i	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
T	Température	K
U	Tension	V
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
v_x	Vitesse de réaction de la réaction X	$mol.s^{-1}$

CSC	Cathode Supported Cell
CFD	Computational Fluid Dynamics
DME	Diméthyléther
DGM	Dusty Gas Model
EVHT	Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température
ESC	Electrolyte Supported Cell
GDC	(ou CGO) Cérine (CeO_2) dopée à l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3)
LSC	(La,Sr) $CoO_{3-\delta}$ Cobaltite de lanthane-strontium

LSFC	(La,Sr)(Fe,Co)O _{3-δ} Ferro-cobaltite de lanthane substitué au strontium
METH	Méthanation
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conduction
PEM	Proton Exchange Membrane
RASI	Reformage À Sec Inverse
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SRU	Single Repeat Unit
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
TPB	Triple Phase Boundary
WGS	Water Gas Shift
YSZ	Zircone (ZrO ₂) stabilisée à l'oxyde d'Yttrium (Y ₂ O ₃)

LISTE DES FIGURES

Introduction

Figure 1 : Consommation d'énergie finale par secteur entre 1970 et 2014 en France.	3
Figure 2 : Evolution de la production mondiale d'électricité entre 1971 et 2013.	4

Chapitre 1

Figure I.1 : Évolution de l'énergie totale, l'énergie électrique et l'énergie thermique en fonction de la température pour l'électrolyse de H ₂ O et de CO ₂ .	10
Figure I.2 : Évolution de l'énergie totale, l'énergie électrique et l'énergie thermique en fonction de la pression à 750 °C pour l'électrolyse de H ₂ O.	12
Figure I.3 : Principe de fonctionnement des cellules à oxydes solides en mode électrolyse et pile à combustible.	13
Figure I.4 : Procédés de fabrication de syngas à partir d'électrolyse de H ₂ O, de CO ₂ et de co-électrolyse de H ₂ O + CO ₂ .	14
Figure I.5 : Décomposition typique d'une courbe de polarisation en mode SOEC.	17
Figure I.6 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent associé.	21
Figure I.7 : Exemple d'un chromatogramme permettant d'identifier les différentes espèces présentes dans un mélange gazeux.	22
Figure I.8 : Représentation schématique des sites où les réactions électrochimiques se produisent au sein d'une électrode.	26
Figure I.9 : Courbes de polarisation pour 2 cellules au sein d'un stack de 10 cellules, pour différentes pressions et compositions en entrée de cathode.	30
Figure I.10 : Diagramme ternaire des mélanges C/H/O à différentes températures et différentes pressions.	33
Figure I.11 : Représentation schématique d'un motif élémentaire de stack.	35
Figure I.12 : Photographie du système compact SYDNEY développé par le CEA.	39

Chapitre 2

Figure II.1 : Micrographie MEB d'une coupe polie d'une cellule Cell1 observée en mode électrons rétro-diffusés.	50
Figure II.2 : Micrographie MEB d'une coupe polie d'une cellule Cell2 observée en mode électrons rétro-diffusés.	50
Figure II.3 : Schéma général du banc d'essai TEDHY.	51
Figure II.4 : Schéma d'une vue en coupe d'un montage métallique « classique » pour l'étude d'une monocellule circulaire.	53
Figure II.5 : Schéma d'une vue en coupe du montage métallique dédié au fonctionnement en pression.	55
Figure II.6 : Vue éclatée en 3D du montage métallique pression.	55
Figure II.7 : Schéma de la chambre combustion utilisée pour former l'eau envoyée à la cathode.	59
Figure II.8 : Photographies légendées A) du panneau d'entrée des gaz. Les éléments régulateur de débit, électrovanne, soupape, capteur de pression sont présents sur chacune des	60

lignes de gaz. B) du système condenseur/purgeur sur la ligne des gaz de sortie de la chambre cathodique.	
Figure II.9 : Photographie des vannes Kämmer utilisées pour détendre les gaz de sortie.	61
Figure II.10 : Photographie du banc TEDHY prêt à être mis en chauffe.	62
Figure II.11 : Évolution de l'OCV pendant la réduction du cermet d'une Cell2 à 800°C.	63
Figure II.12 : Courbes de polarisation expérimentales de plusieurs Cell1 sur différents bancs de test à 1 bar.	66
Figure II.13 : Courbes de polarisation expérimentales de plusieurs Cell2 sur différents bancs de test à 1 bar.	66
Figure II.14 : Courbes de polarisation expérimentales de plusieurs Cell2 à 1 bar	68
Figure II.15 : A) Diagrammes d'impédance pour l'essai PM22 à 1 bar. B) Evolution de la phase en fonction de la fréquence dans les mêmes conditions.	69
Figure II.16 : Courbes de polarisation expérimentales d'une Cell1 (essai PM04) à 1, 6 et 10 bar.	71
Figure II.17 : Courbes de polarisation expérimentales de Cell2 (essais PM07 et PM17) à 1 et 10 bar.	71
Figure II.18 : Différence de taux de conversion d'H ₂ O entre 1 et 6 ou 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1bar.	73
Figure II.19 : Courbes de polarisation expérimentales d'une Cell2 (essai PM07) à différents débits cathodiques à 1 et 10 bar.	74
Figure II.20 : Différence de taux de conversion d'H ₂ O à différents débits entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar.	76
Figure II.21 : Différence de puissance électrique consommée à différents débits entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar selon le taux de conversion.	76
Figure II.22 : Courbes de polarisation expérimentales d'une Cell2 (essai PM17) à différentes températures à 1 et 10 bar.	77
Figure II.23 : Différence de taux de conversion d'H ₂ O à différentes températures entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar.	79
Figure II.24 : Différence de puissance électrique consommée à différentes températures entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar selon le taux de conversion.	79
Figure II.25 : Courbes de polarisation expérimentales en co-électrolyse des essais PM21 et PM22.	81

Chapitre 3

Figure III.1 : Représentation schématique de la géométrie simulée (à gauche). La représentation de droite est le schéma équivalent pour écrire les équations du système dans le repère cartésien.	88
Figure III.2 : Schéma des différents modules qui compose les modèles présentés.	95
Figure III.3 : Schéma du circuit électrique équivalent en co-électrolyse.	101
Figure III.4 : Courbes de polarisation en électrolyse simulées par le Modèle 1 (traits pleins) et le Modèle 2 (tirets) avec les paramètres de microstructure de la Cell2 à 1 et 10 bar.	111
Figure III.5 : Courbes de polarisation en co-électrolyse simulées par le Modèle 1 (traits pleins) et le Modèle 2 (tirets) avec les paramètres de microstructure de la Cell2 à 1 et 9 bar.	112
Figure III.6 : Évolution de la densité de courant simulée en électrolyse à 1,4 V par le Modèle 2 en fonction de la perméabilité des électrodes poreuses.	113
Figure III.7 : Évolution de la densité de courant simulée en co-électrolyse à 1,4 V par le Modèle 2 en fonction de la perméabilité des électrodes poreuses.	114
Figure III.8 : Évolution des fractions molaires de sortie en fonction de la tension simulées par les modèle 1 et 2 en co-électrolyse.	115
Figure III.9 : Évolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 1 bar en électrolyse.	116
Figure III.10 : Évolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 1 bar en co-électrolyse.	116
Figure III.11 : Évolution des fractions molaires de sortie, en fonction de la tension, simulées par les Modèles 1 et 2 en co-électrolyse à 9 bar.	118
Figure III.12 : Évolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 10 bar en électrolyse.	119
Figure III.13 : Évolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 9 bar en co-électrolyse.	119
Figure III.14 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell1 - essai PM04) en électrolyse à 1, 6 et 10 bar.	122
Figure III.15 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essais PM07 et PM17) en électrolyse à 1 et 10 bar.	122
Figure III.16 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essai PM07) en électrolyse à 1 et 10 bar à différents débits cathodiques.	124
Figure III.17 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essai PM17) en électrolyse à 1 et 10 bar à différentes températures	124
Figure III.18 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essai PM21) en co-électrolyse à 1 et 10 bar.	126
Figure III.19 : Évolution des fractions molaires de sortie des gaz secs simulées et expérimentales en fonction de la tension à 1 bar, Modèle 2.	127
Figure III.20 : Évolution des fractions molaires de sortie des gaz secs simulées et expérimentales en fonction de la tension à 10 bar, Modèle 2.	127

Chapitre 4

Figure IV.1 : Évolution de l'OCV en fonction de la pression à 800 °C avec 90/10 vol.% H ₂ O/H ₂ à la cathode et de l'air à l'anode.	134
---	-----

Figure IV.2 : Évolution des surtensions en fonction du courant à A) 1 bar et B) 10 bar.	135
Figure IV.3 : Évolution de la variation (par rapport à la pression atmosphérique) de la surtension totale en fonction de la pression.	138
Figure IV.4 : A) Diagrammes d'impédance pour l'essai PM22 à 10 bar. Les triangles indiquent les fréquences de 10^3 à 10^{-1} Hz. B) Évolution de la phase en fonction de la fréquence dans les mêmes conditions	141
Figure IV.5 : Impact de la dépendance en pression des densités de courants d'échange sur la surtension d'activation et la surtension totale	144
Figure IV.6 : Evolution en fonction du courant du taux de conversion faradique et du taux de conversion effectif relatifs à la courbe de polarisation simulée en co-électrolyse à 10 bar.	146
Figure IV.7 : Répartition des espèces dans l'épaisseur du cermet pour 3 positions le long du rayon de la cellule.	148
Figure IV.8 : Proportion de réaction chimique par rapport à la réactivité électrochimique pour chaque espèce active chimiquement et électrochimiquement à A) 1 bar et B) 10 bar.	150
Figure IV.9 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction du débit et de la tension à 800 °C et 1 bar	156
Figure IV.10 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction du débit et la tension à 800 °C et 10 bar.	157
Figure IV.11 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction de la pression et de la température à 1,3 V et 18,5 NmL.min ⁻¹ .cm ⁻²	158
Figure IV.12 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction du débit et de la température à 1,3 V et à A), B) 1 bar et C), D) 10 bar.	160
Figure IV.13 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la tension à 800 °C et 1 bar.	162
Figure IV.14 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la tension à 800 °C et 10 bar	165
Figure IV.15 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la température à 10 bar et 1,30 V.	169
Figure IV.16 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la température à 30 bar et 1,30 V.	171

ANNEXES

Figure 1 : Fractions molaires de gaz secs en sortie de cellule obtenues expérimentalement (PM21), par le modèle et par un calcul thermodynamique pour la partie chimique à 10 bar avec un taux de conversion de 80 %	189
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau I.1 : Ratio de CO/H ₂ nécessaire en entrée de réacteur selon le produit synthétisé.	14
Tableau I.2 : Propriétés des cellules et conditions opératoires utilisées dans les essais en mode électrolyse de l'eau sous pression dans la littérature.	34
Tableau I.3 : Performances maximales obtenues lors des essais en pression dont les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau I.2.	34
Tableau I.4 : Présentation de quelques études de vieillissement réalisées sur des stacks.	36

Chapitre 2

Tableau II.1 : Données de différentes résistances pour les essais PM04, PM07, PM17, PM21 et PM22 à 0 A.cm ⁻² et 0,29 A.cm ⁻² .	69
Tableau II.2 : OCV mesurés et calculés théoriquement par la Loi de Nernst pour la Cell1 (essai PM04).	72
Tableau II.3 : OCV mesurés et calculés théoriquement par la Loi de Nernst pour la Cell2.	72
Tableau II.4 : Données de différentes résistances pour l'essai PM17 à différentes températures à 0 A.cm ⁻² et 0,28 A.cm ⁻²	78
Tableau II.5 : Puissance électrique absolue consommée pour un taux de conversion de 50 %.	80
Tableau II.6 : Résultats de chromatographie gaz en co-électrolyse des essais PM21 et PM22.	81

Chapitre 3

Tableau III.1 : Paramètres d'entrée des modèles.	109
Tableau III.2 : Paramètres d'entrée du modèle en électrolyse en fonction des mesures expérimentales à pression atmosphérique.	121
Tableau III.3 : Paramètres d'entrée du modèle en mode co-électrolyse.	126
Tableau III.4 : Comparaison entre OCV expérimental et OCV simulé à 1 et 10 bar.	126

Chapitre 4

Tableau IV.1 : Rapport H ₂ /CO en sortie en fonction de la composition d'entrée et de la température à 1,30 V Les valeurs sont une moyenne entre 1 et 30 bar.	173
--	-----

ANNEXES

Tableau 1 : Validation du banc d'essai TEDHY par comparaison des performances obtenues avec les cellules Cell1 et Cell2 par rapport à différents bancs du laboratoire.	187
Tableau 2 : Essais exploités pour étudier l'effet de la pression	187

INTRODUCTION

Les premiers mots du résumé du dernier rapport publié en 2014 par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), à l'intention des décideurs, sont sans appel : « *L'influence humaine sur le système climatique est claire, les émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique sont les plus élevées de l'histoire. Les changements climatiques ont eu des impacts étendus sur les systèmes naturels et humains* ». L'augmentation de la quantité de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère depuis le début de l'ère préindustrielle, due à l'utilisation d'énergies fossiles combinée à une déforestation massive, a entraîné une hausse moyenne de la température de 0,85 °C sur la période 1880-2012. Les prédictions estiment que cela pourrait croître de 0,3 à 4,8 °C d'ici à 2100 en fonction des émissions de GES et exposer à des conditions climatiques extrêmes jusqu'à 60 % de la population mondiale¹ (Chavaillaz et al., 2016).

Pour tenter de limiter le réchauffement climatique « *bien en deçà de +2 °C* » par rapport à l'ère préindustrielle, 175 pays ont signés, dont pour la première fois les plus gros pollueurs tels que la Chine ou les Etats-Unis, l'Accord de Paris à l'issue de la COP21 qui s'est tenue fin 2015. Chacune de ces nations s'est engagée à prendre des mesures le plus rapidement possible pour réduire leurs émissions de GES. Diminuer l'utilisation des énergies fossiles est donc nécessaire et urgent.

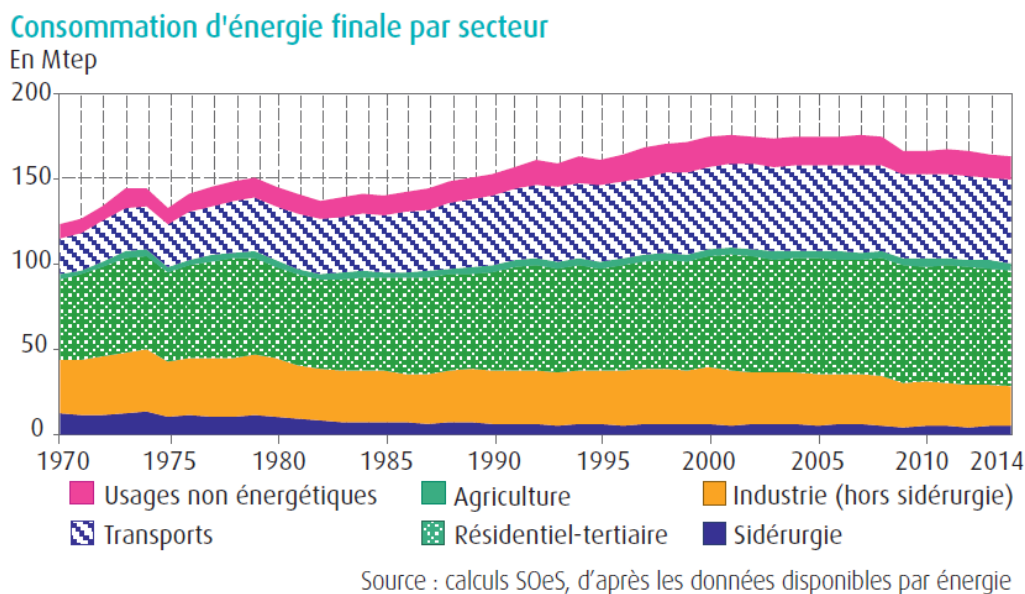


Figure 1 : Consommation d'énergie finale par secteur entre 1970 et 2014 en France².

¹ Résumé du rapport de synthèse du GIEC, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/-5e-Rapport-du-GIEC-.html>

² <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/reperes-chiffres-cles-energie-2015.pdf>

Dans le cas de la France, la Figure 1 montre que les principaux secteurs consommateurs d'énergie sont le secteur résidentiel-tertiaire (qui consomme par ordre décroissant de l'électricité, du gaz et du pétrole), les transports (pétrole) et l'industrie (électricité, gaz et charbon). L'électricité est donc en France mais aussi dans le monde entier la première source de consommation d'énergie primaire³. Dans notre pays, sa production est principalement décarbonée dû à l'utilisation à hauteur de 78 % en 2014 de l'énergie nucléaire, non émettrice de dioxyde de carbone². Ceci est un cas particulier dans le paysage énergétique mondial où des centrales thermiques utilisant des combustibles fossiles sont majoritairement utilisées (Figure 2).

World electricity generation from 1971 to 2013
by fuel (TWh)

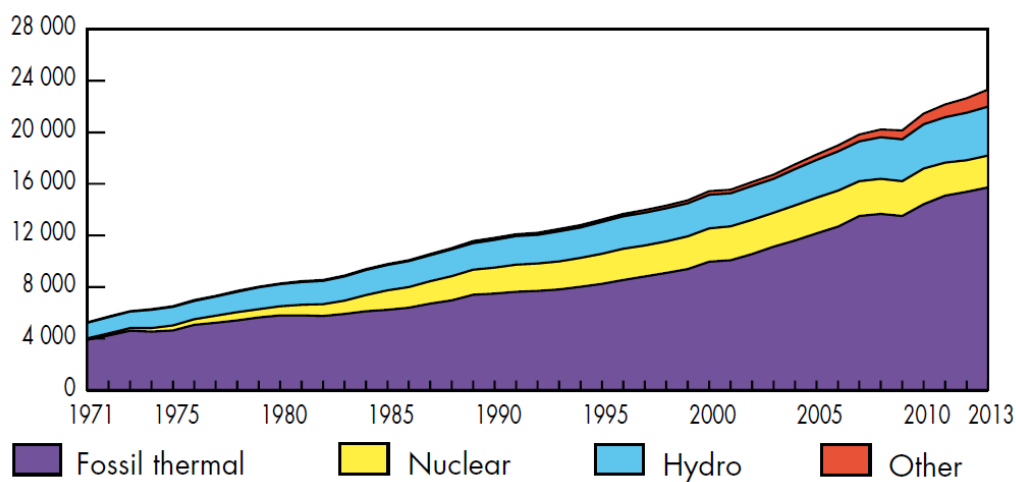


Figure 2 : Evolution de la production mondiale d'électricité entre 1971 et 2013³.

Pour parvenir à remplir l'objectif fixé par l'Accord de Paris, une diminution de notre consommation d'énergie accompagnée par l'utilisation d'énergies d'origines renouvelables est primordiale. Ces « nouvelles » énergies n'étaient présentes en 2012 qu'à hauteur seulement de 14,1 % de l'électricité produite dans l'Union Européenne⁴. Néanmoins, les technologies telles que le solaire ou l'éolien sont suffisamment matures pour être déployées à grande échelle mais l'intermittence de ces ressources reste problématique. Le stockage de l'électricité est donc un enjeu majeur pour le développement des énergies renouvelables dans le mix énergétique.

³ International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2015
http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf

⁴ 2030 Climate and energy policy framework, Conclusions du conseil européen du 23/24 octobre 2014.

Plusieurs solutions existent, se différenciant par la capacité de stockage, la durée de la phase de décharge et les coûts associés. Parmi ces solutions, telles que les volants d'inertie, les batteries ou bien encore la compression d'air, l'hydrogène s'avère être un très bon vecteur énergétique pour le stockage mais aussi pour le transport (Luo et al., 2015). En effet, en électrolysant de l'eau H_2O avec de l'électricité d'origine renouvelable, du dihydrogène H_2 (appelé par la suite hydrogène) est produit, en même temps que du dioxygène O_2 (appelé oxygène par la suite). L'hydrogène peut être stocké sous différentes formes (solide, liquide ou gazeuse) puis, au moment d'un besoin en électricité, réagir de nouveau avec de l'oxygène au travers d'une pile à combustible pour générer de l'électricité, tout en reformant de l'eau. Le secteur du transport peut bénéficier de cette technologie en apportant le courant nécessaire aux voitures électriques par l'utilisation d'une pile à combustible. Le réservoir du véhicule est ainsi rechargé en hydrogène, l'oxygène étant capté dans l'air. Seule de l'eau est alors rejetée dans l'atmosphère.

L'électrolyse de l'eau est une réaction clef dans le processus de stockage de l'électricité et simultanément dans la production d'hydrogène « propre » (sous-produit du raffinage du pétrole pour la majorité de la production actuelle⁵) utilisable pour le transport mais aussi dans l'industrie comme réactif chimique. Il existe trois principales techniques d'électrolyse de l'eau dont deux sont effectuées à basse température et l'une à haute température (Kirubakaran et al., 2009):

- l'électrolyse alcaline entre 40 et 90 °C,
- l'électrolyse à membrane protonique appelée PEM (Proton Exchange Membrane) entre 20 et 100 °C,
- l'Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT) entre 600 et 900 °C.

L'EVHT, comme nous le verrons dans le chapitre 1, présente l'avantage de posséder des rendements très élevés (proches de 90 %) si la source de chaleur permettant de vaporiser l'eau est issue d'un autre procédé. De plus, selon la tension de l'électrolyseur, il est possible que la chaleur produite par le système soit suffisante pour un fonctionnement adiabatique, ne nécessitant ainsi pas de chaleur externe pour maintenir la température de fonctionnement de l'objet. Cette technologie, basée sur l'utilisation de matériaux à oxydes solides, est la seule permettant de travailler avec des espèces carbonées. L'électrolyse de dioxyde de carbone CO_2 recyclé produit du monoxyde de carbone CO . Associé à l'hydrogène, ce mélange de gaz appelé syngas ($H_2 + CO$) est la base de la synthèse d'une multitude d'espèces chimiques

⁵ https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hpep_report_2013.pdf

issues à ce jour de ressources fossiles telles que le méthane, le méthanol, le diesel, le diméthyléther (DME)... Produire ces espèces à partir de H_2O et de CO_2 recyclé et d'électricité d'origine renouvelable présente un intérêt majeur pour limiter les émissions supplémentaires de GES dans un futur proche. En effet, toutes les installations aujourd'hui existantes comme les réseaux de gaz, les chaudières ou les moteurs à combustion sont compatibles avec ces gaz de synthèse alors que l'utilisation d'hydrogène seul demande des adaptations à grande échelle nécessitant davantage de temps (Olah et al., 2009).

Pour être stockés ou utilisés les produits, issus de l'EVHT réalisée principalement à pression atmosphérique, doivent être mis sous pression. Cette étape est indispensable pour que les gaz puissent circuler simplement au sein des différents éléments du système ou bien pour limiter les volumes de stockage. À l'heure actuelle, les réservoirs pour véhicules électriques à hydrogène peuvent notamment être pressurisés jusqu'à 700 bar. De même, le stockage sous forme solide par formation d'hydrures métalliques nécessite une pression en amont des réservoirs de l'ordre de 10 bar. Les différentes étapes de compression et de détente des gaz sont très coûteuses en énergie. Pour limiter ces coûts énergétiques et par conséquent financiers, il est envisagé d'effectuer l'étape d'électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone sous pression. L'eau pourrait ainsi être pressurisée en amont à l'état liquide avant d'être vaporisée. Ce procédé est en effet moins énergétiquement coûteux que les premiers étages de compression de l'hydrogène réalisés en aval de l'EVHT (Todd et al., 2014).

Afin de s'assurer de l'effet bénéfique de placer le système complet en pression, il est nécessaire d'étudier l'impact de la pression sur les performances de chaque élément qui le compose notamment l'EVHT, cœur du système. Les travaux de recherche présentés dans cette thèse sont ainsi consacrés à l'étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone à haute température. L'état de l'art de ce sujet fait l'objet du premier chapitre de ce manuscrit. Une démarche associant une étude expérimentale, décrite dans le chapitre 2, à la modélisation physique des phénomènes observés, présentée dans le chapitre 3, a été mise en place. Les modèles validés expérimentalement ont ensuite été utilisés pour comprendre l'impact de la pression sur les phénomènes physiques ainsi que pour proposer des recommandations sur des conditions de fonctionnement en pression, exposées dans le chapitre 4.

CHAPITRE 1

Etat de l'art de l'électrolyse à haute température

Table des matières

I. Présentation de la technologie à haute température	9
1. Principe de fonctionnement	9
1.1. <i>Considérations thermodynamiques</i>	9
1.2. <i>Réactions électrochimiques</i>	12
1.3. <i>Spécificités de la co-électrolyse</i>	13
2. Grandeurs caractéristiques des performances des cellules.....	16
2.1. <i>Tension en circuit ouvert</i>	16
2.2. <i>Courbes de polarisation des cellules</i>	16
2.3. <i>Composition des gaz en sortie de cellule</i>	18
2.4. <i>Taux de conversion</i>	18
2.5. <i>Vieillessement</i>	19
3. Techniques de caractérisation des performances	19
3.1. <i>Mesures électrochimiques</i>	19
3.2. <i>Analyses des gaz en sortie de montage</i>	21
II. De l'électrode au système : état de l'art des résultats expérimentaux.....	22
1. Matériaux du cœur de l'électrolyseur et architectures mises en œuvre	22
2. Caractéristiques des monocellules complètes	28
2.1. <i>Performances actuelles des cellules</i>	28
2.2. <i>Facteurs de dégradation</i>	30
2.3. <i>Vieillessement</i>	33
3. Performances des assemblages de plusieurs cellules (stacks).....	35
4. Systèmes complets	37
III. De l'électrode au système : études par modélisation	40
1. Modélisation à l'échelle de l'électrode	40
2. Modélisation d'une cellule complète	41
3. Modélisation du système complet.....	44
IV. Objectifs de cette thèse.....	44

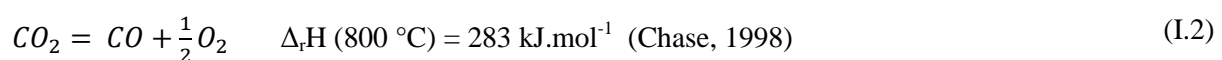
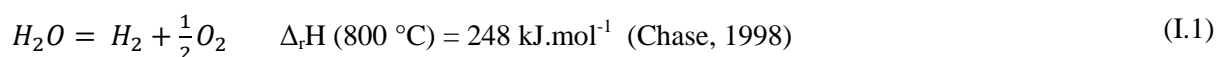
Ce premier chapitre a pour objectif de décrire le fonctionnement et de présenter l'état de l'art nécessaire des systèmes d'électrolyse haute température sous pression. Une présentation générale de la technologie dite de « haute température » sera d'abord réalisée pour détailler son fonctionnement. Un état de l'art, des matériaux aux systèmes complets, sera ensuite réalisé, en se focalisant sur les études faisant intervenir la pression. La modélisation de la technologie à différentes échelles (électrode, cellule, stack, système) sera ensuite présentée. Enfin, les objectifs spécifiques de cette thèse seront détaillés à la fin de ce chapitre.

I. Présentation de la technologie à haute température

1. Principe de fonctionnement

1.1. Considérations thermodynamiques

L'électrolyse de H_2O correspond à la formation par voie électrochimique d' H_2 , ainsi que d' O_2 , par l'application d'un courant électrique au travers de deux électrodes séparées par un électrolyte. La réaction bilan peut se mettre sous la forme de la relation (I.1). Suivant le même principe, la dissociation de la molécule de CO_2 en CO et O_2 peut être effectuée. La réaction bilan est précisée dans l'équation (I.2). L'opération en présence simultanément des deux espèces réactives H_2O et CO_2 est appelé co-électrolyse.



L'enthalpie ΔH (eq. (I.3)) de ces réactions électrochimiques, composée de l'enthalpie libre ΔG et de l'entropie $T\Delta S$, varie selon la température comme reporté sur la Figure I.1.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (\text{I.3})$$

L'enthalpie des deux réactions de dissociation est positive et correspond à l'énergie à apporter pour réaliser cette transformation. ΔH ne varie que très peu avec la température, hormis dans le cas de H_2O , où le changement d'état physique entraîne une diminution de l'énergie totale ΔH en passant de la phase liquide à la phase gazeuse. De plus, la répartition entre enthalpie libre ΔG et entropie $T\Delta S$ varie fortement en augmentant la température pour les

deux espèces, de telle sorte que la part d'électricité nécessaire décroît alors que la chaleur à fournir devient plus importante (Ebbesen et al., 2014).

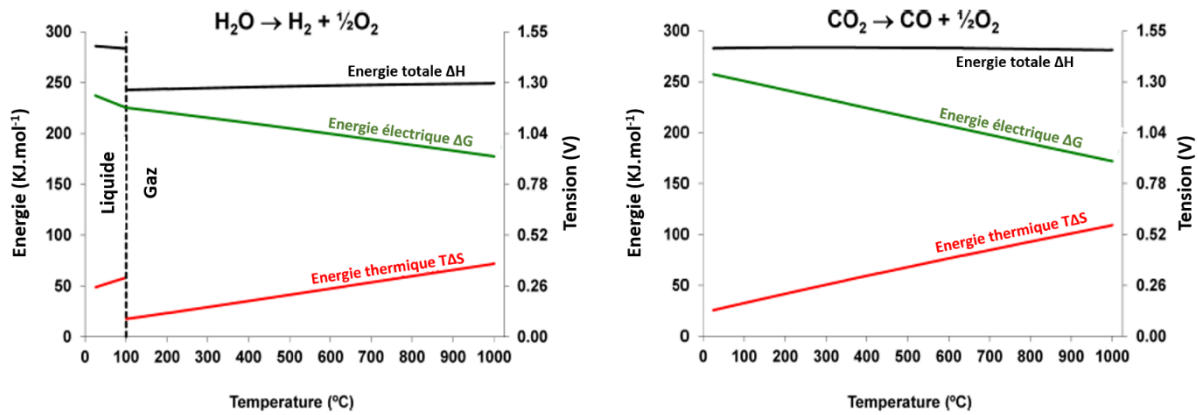


Figure I.1 : Evolution de l'énergie totale, l'énergie électrique et l'énergie thermique en fonction de la température pour l'électrolyse de H₂O (à gauche) et de CO₂ à droite (Ebbesen et al., 2014).

L'électrolyse à haute température ($\approx 600 - 900$ °C) présente donc, d'un point de vue énergétique, plusieurs avantages par rapport aux technologies alcaline et PEM fonctionnant à plus basse température. La réaction d'électrolyse de l'eau en phase vapeur nécessite moins d'énergie qu'en phase liquide. La consommation d'électricité est plus faible à haute température. La production de 1 Nm³ d'H₂ est de l'ordre de 3,1 kWh.Nm⁻³ à haute température (en considérant de la vapeur disponible) alors qu'elle dépasse 4 kWh.Nm⁻³ pour l'électrolyse alcaline ou PEM (Bhandari et al., 2014). La haute température permet également d'obtenir des rendements importants, sans pour autant utiliser de catalyseurs spécifiques tels que le platine pour la technologie PEM. En considérant que la chaleur nécessaire à la vaporisation coûte moins cher que l'électricité, voire qu'elle est gratuite car produite par des sources chaudes naturelles ou encore issue d'un autre procédé industriel, l'hydrogène pourrait alors être plus économique s'il était produit à haute température. L'investissement nécessaire reste cependant à évaluer à grande échelle (Reytier et al., 2013).

En fonction de la tension de fonctionnement de l'électrolyseur, plusieurs régimes thermiques peuvent être distingués selon la thermodynamique du système. Une tension thermoneutre U_{TN} , définie par l'équation (I.4), correspond à la tension à laquelle la cellule est stable thermiquement.

$$\Delta H - \Delta G = T\Delta S = 0 \text{ avec } U = \frac{\Delta G}{2F} \rightarrow U_{TN} = \frac{\Delta H}{2F} \quad (I.4)$$

À cette tension, l'énergie électrique apportée à la cellule SOEC est égale à l'énergie consommée par la réaction d'électrolyse. Quand la tension est plus faible que la tension thermoneutre, l'échauffement lié aux irréversibilités n'est pas suffisant pour combler le besoin thermique de la réaction d'électrolyse. La cellule se refroidit si un apport de chaleur extérieur n'est pas assuré. À l'inverse, pour une tension supérieure à U_{TN} , de la chaleur est dégagée en excès (régime exothermique) et l'efficacité du système se dégrade si elle n'est pas récupérée pour un autre usage.

Un fonctionnement à la tension thermoneutre est très intéressant car même pour une réaction à 800 °C, celle-ci est adiabatique et ne nécessite aucun apport de chaleur extérieur (aux pertes près). La tension thermo-neutre, qui varie peu avec la température, est de 1,29 V à 800 °C pour la réduction de H₂O. Elle s'élève à 1,46 V pour le CO₂.

Thermodynamique et pression :

D'un point de vue thermodynamique, Henke *et al.* ont étudié l'évolution de l'enthalpie ΔH de la réaction d'électrolyse de l'eau avec la pression. Celle-ci n'est pas modifiée dans le cas de gaz parfaits. Pour des gaz « réels », l'effet Joule-Thomson⁶ conduit cependant à une dépendance en pression (Atkins and De Paula, 2006). Il a été calculé, dans le cas de piles à plus basse température, qu'il y avait à 259 °C une différence de ΔH de 20 J.mol⁻¹ en passant de 1 à 100 bar (LeRoy et al., 1980; Onda et al., 2004). Cette différence représente 0,008 % de la valeur d'enthalpie à cette température ($\Delta H_{260^\circ\text{C}} \approx 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$). De plus, aux pressions et températures auxquelles les SOEC peuvent fonctionner, les gaz tendent davantage vers le comportement des gaz parfaits qu'à la température inférieure à laquelle le calcul a été fait. La variation d'énergie totale de la réaction d'électrolyse de l'eau lors d'une augmentation de la pression est donc considérée comme négligeable (Henke et al., 2014). Elle est représentée sur la Figure I.2 accompagnée de l'évolution de l'énergie électrique ΔG et thermique $T\Delta S$ en fonction de la pression à 750 °C.

⁶ Phénomène lors duquel la température d'un gaz diminue lorsque ce gaz subit une expansion adiabatique.

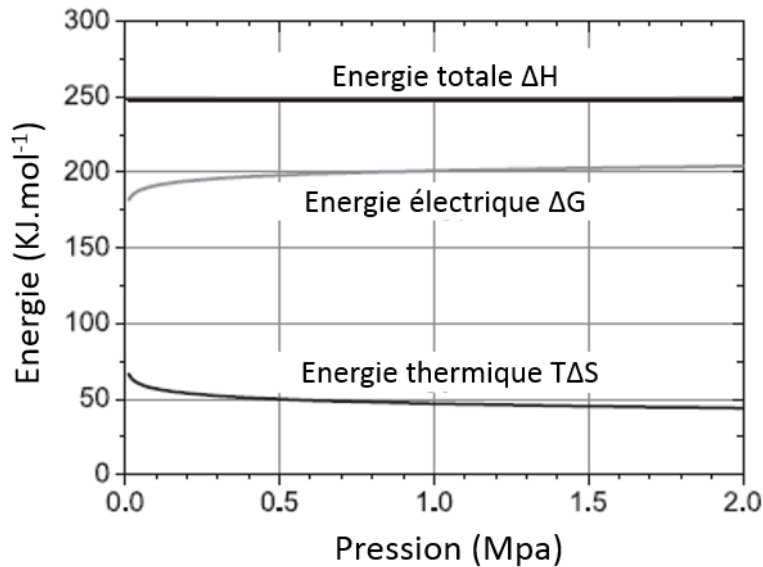


Figure I.2 : Evolution de l'énergie totale, l'énergie électrique et l'énergie thermique en fonction de la pression à 750 °C pour l'électrolyse de H₂O (Henke et al., 2014).

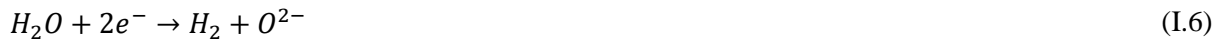
L'énergie électrique, donnée par l'équation (I.5) dépend de l'activité des gaz et donc de la pression. La consommation électrique ΔG augmente donc en pression, particulièrement jusqu'à 2 bar. L'énergie thermique $T\Delta S$ diminue de telle sorte que l'énergie totale soit maintenue constante.

$$\Delta G = \Delta G_0(T) + RT \ln \frac{a_{H_2}^{i=0} (a_{O_2}^{i=0})^{0.5}}{a_{H_2O}^{i=0}} \text{ avec } a_i = \frac{y_i \times P_t}{p^\circ} \quad (I.5)$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température, a_i l'activité de chaque espèce, y_i la fraction molaire, P_t la pression totale et p° la pression standard égale à 1 atm.

1.2. Réactions électrochimiques

L'électrolyse haute température, réalisée sur des cellules à oxydes solides (Solid Oxide Electrolysis Cell SOEC) correspond au fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell SOFC), comme représenté sur la Figure I.3. L'électrode, qui sera nommée par la suite électrode à H₂ (ou ici cathode, pole négatif), est alimentée en H₂O ou (H₂O, CO₂) en co-électrolyse. Grâce au courant fourni, ces espèces sont réduites en H₂ et CO gazeux tandis que des ions oxygènes sont libérés (eq.(I.6) et (I.7)) dans l'électrolyte. L'électrolyte, conducteur anionique, conduit les ions oxygène jusqu'à l'électrode à air (appelée ici anode, pole positif), où ils sont oxydés pour libérer de l'O₂ (eq.(I.8)).



Les cellules dont les matériaux seront présentés par la suite peuvent fonctionner de façon réversible en SOEC ou SOFC. Cette versatilité est très intéressante pour le développement de systèmes couplés à des cellules photovoltaïques par exemple. En effet, ces systèmes peuvent fonctionner en mode SOEC aux heures de plein ensoleillement puis en mode SOFC pour restituer l'électricité stockée à la nuit tombée (Kazempoor and Braun, 2014a; Laguna-Bercero, 2012; Nguyen et al., 2013). Une étude publiée par Graves *et al.* en 2014 dans Nature Materials encourage le fonctionnement réversible en montrant l'effet bénéfique sur la durabilité des performances (Graves et al., 2014).

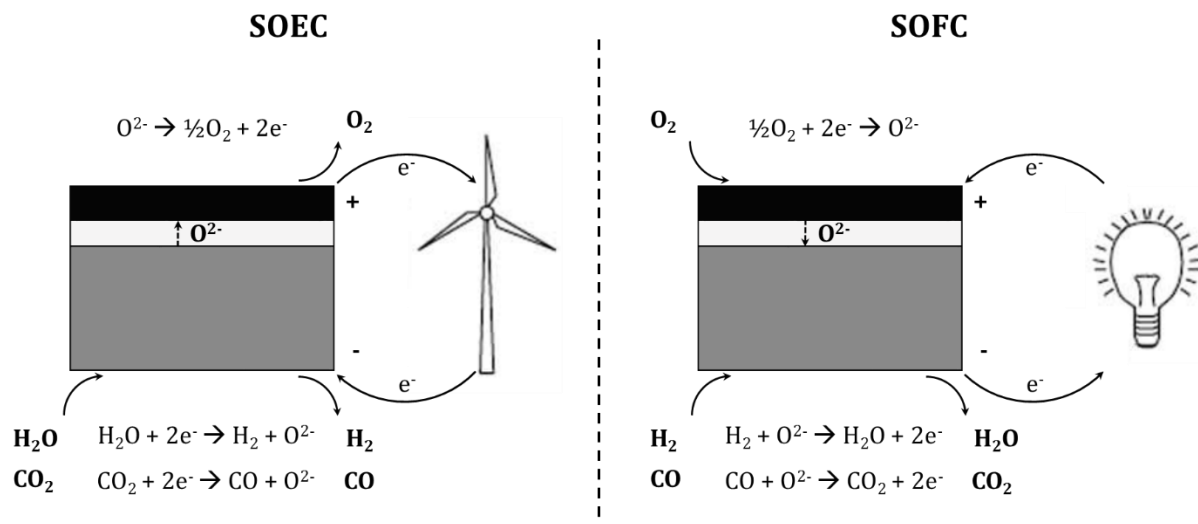
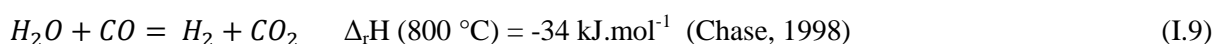


Figure I.3 Principe de fonctionnement des cellules à oxydes solides en mode électrolyse et pile à combustible (Ebbesen and Mogensen, 2009).

1.3. Spécificités de la co-électrolyse

La co-électrolyse d' H_2O et de CO_2 est cependant plus complexe que la simple réalisation de deux réactions électrochimiques en parallèle. En effet, à pression atmosphérique, une réaction chimique supplémentaire a lieu simultanément au sein de la cathode. Cette réaction dite de gaz à l'eau, décrite eq. (I.9), est plus communément connue sous le nom anglais de Water-Gas-Shift (WGS). Cependant, elle peut se produire dans le sens de la formation du CO . On parlera alors de Reverse Water-Gas-Shift (RWGS).



La présence d'une réaction chimique, par son aspect endothermique ou exothermique, modifie l'équilibre thermique au sein de l'électrolyseur. Il est alors nécessaire de la prendre en compte pour définir la tension à l'équilibre thermique de la cellule. On parlera dans ce cas de tension auto-therme U_{AT} .

Comme évoqué en introduction de cette thèse, la co-électrolyse présente un fort intérêt pour stocker l'électricité de sources intermittentes mais également pour produire des espèces carbonées synthétiques issues aujourd'hui principalement de la chimie du pétrole. Le syngas produit, composé d' H_2 et de CO , est notamment le réactif employé dans le procédé Fischer-Tropsch de synthèse d'hydrocarbures (Becker et al., 2012; Graves et al., 2011a). Le Tableau I.1 indique la composition du syngas nécessaire en sortie d'électrolyseurs en fonction de la nature des espèces à synthétiser.

Tableau I.1 : Ratio de CO/H_2 nécessaire en entrée de réacteur selon le produit synthétisé (Risø-DTU communication).

Produit synthétisé	H_2/CO
Methane	3
Methanol	2
Diméthyl ether (DME)	1
Diesel	2

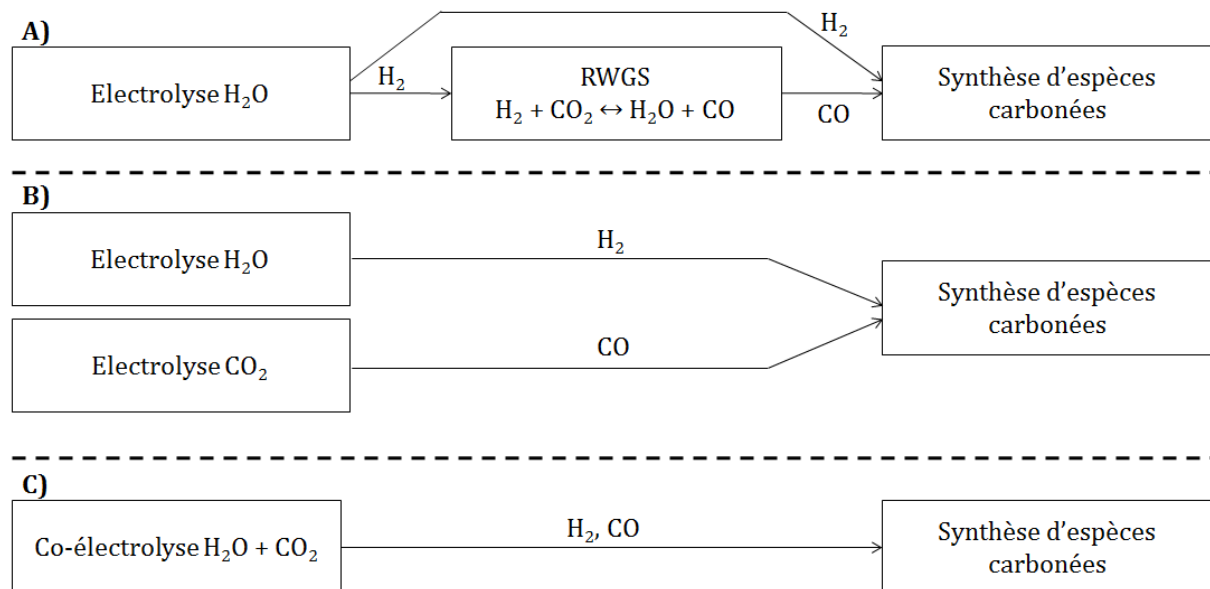


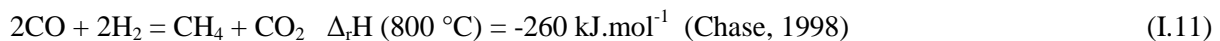
Figure I.4 : Procédés de fabrication de syngas à partir d'électrolyse de H_2O , de CO_2 et de co-électrolyse de H_2O+CO_2 .

Plusieurs procédés de production de syngas peuvent être envisagés. Le syngas peut être obtenu en ne mettant en jeu que des étapes d'électrolyse simple, mieux connues et moins

complexe à contrôler, comme présenté sur la Figure I.4. Cependant, les chaînes de procédés A et B présentent une étape supplémentaire à celle de co-électrolyse impliquant des équipements supplémentaires. De plus, plusieurs études ont montré que la co-électrolyse pouvait être plus efficace énergétiquement que celles d'H₂O et CO₂ séparées à cause de la consommation d'énergie plus importante pour l'électrolyse du CO₂ et d'un gain sur la vaporisation (Al-Kalbani et al., 2016; Ebbesen et al., 2009).

Pression et équilibre chimique :

En pression et à hautes températures ($T > 700$ °C), d'autres réactions chimiques sont susceptibles d'être favorisées au sein de la cathode et conduire à la production de CH₄ in situ. Plusieurs réactions pouvant être catalysées dans le cermet sont citées dans la littérature : la réaction de méthanation (ou vaporeformage inverse), eq.(I.10) (Giglio et al., 2015a; Kazempoor and Braun, 2014a; Sun et al., 2012) et la réaction de reformage à sec inverse eq.(I.11) (Kazempoor and Braun, 2014a).



En présence de catalyseurs tels que le nickel, le cobalt, le fer, etc, la réaction de méthanation se produit à pression atmosphérique à des températures autour de 600 °C. Pour des températures plus élevées, une augmentation de la pression est nécessaire pour la favoriser (Bierschenk et al., 2011). La réaction de reformage à sec inverse est connue pour avoir lieu en mode SOFC pour des cellules fonctionnant sous CH₄ (Moon and Ryu, 2003; Ni, 2013). Kazempoor *et al.* mentionnent que cette réaction peut se produire en co-électrolyse sous pression mais qu'elle n'est pas considérée dans leur étude (réalisée et validée à 1 bar puis étendue en pression) par manque de données cinétiques, particulièrement en mode SOEC (Kazempoor and Braun, 2014a).

Ces réactions, qui sont toutes fortement exothermiques, peuvent modifier drastiquement l'équilibre thermique de l'électrolyseur. La valeur de la tension autotherme sera alors fortement impactée.

La formation de CH₄ peut être un avantage comme un inconvénient selon la nature des gaz désirés en sortie de système. Si l'objectif *in fine* est de synthétiser du CH₄ à partir du syngas produit par co-électrolyse de H₂O et CO₂, la production de CH₄ in situ ne sera pas

problématique, voire même un avantage. Dans le cas inverse, la présence de CH₄ pourrait conduire à des étapes de séparation et purification qui impacteront le rendement global du système.

2. Grandeurs caractéristiques des performances des cellules

2.1. Tension en circuit ouvert

Comme tout système électrochimique, l'électrolyseur est caractérisé par une tension en circuit ouvert, c'est-à-dire correspondant à l'équilibre électrochimique sans courant. Cette tension, appelée aussi *OCV* (Open Circuit Voltage), est indépendante des matériaux constituant la cellule et varie suivant la différence d'activité de l'oxygène de part et d'autre de l'électrolyte. L'*OCV*, pour les couples H₂/H₂O et CO/CO₂, est exprimé par la loi de Nernst :

$$OCV^{H_2-H_2O/O_2} = \frac{\Delta G^{H_2-H_2O/O_2}}{2F} = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}^{i=0} (a_{O_2}^{i=0})^{0,5}}{a_{H_2O}^{i=0}} \quad (I.12)$$

$$OCV^{CO-CO_2/O_2} = \frac{\Delta G^{CO-CO_2/O_2}}{2F} = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{CO}^{i=0} (a_{O_2}^{i=0})^{0,5}}{a_{CO_2}^{i=0}} \quad (I.13)$$

avec R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et E_0 le potentiel standard de la réaction d'électrolyse. Le chiffre 2 correspond au nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique.

Effet de la pression :

Sachant que l'*OCV* dépend des activités des gaz proportionnelles à la pression totale, l'augmentation de la pression va entraîner une hausse de l'*OCV*. Cet effet positif pour un fonctionnement en mode SOFC (énergie électrique fournie par la pile plus importante), est un inconvénient pour un fonctionnement en mode SOEC où la puissance électrique à fournir est un coût direct.

2.2. Courbes de polarisation des cellules

Lorsqu'un courant électrique circule, des surtensions réversibles et irréversibles ainsi que des pertes ohmiques viennent s'ajouter à l'*OCV*. Il en résulte que la tension totale de cellule augmente. La Figure I.5 représente l'évolution de la tension en fonction du courant, appelée courbe de polarisation. Etant donné que l'intensité du courant pouvant traverser les cellules

électrochimiques dépend de la surface active (égale à la section de l'électrode la plus petite des deux), ce type de graphique est toujours présenté en densité de courant, pour pouvoir comparer les performances de cellules de différentes surfaces. Par convention le courant est négatif car fourni à la cellule par un générateur externe. A contrario, il sera compté positif en mode SOFC car produit par la pile. L'évolution de la tension se traduit par l'équation (I.14).

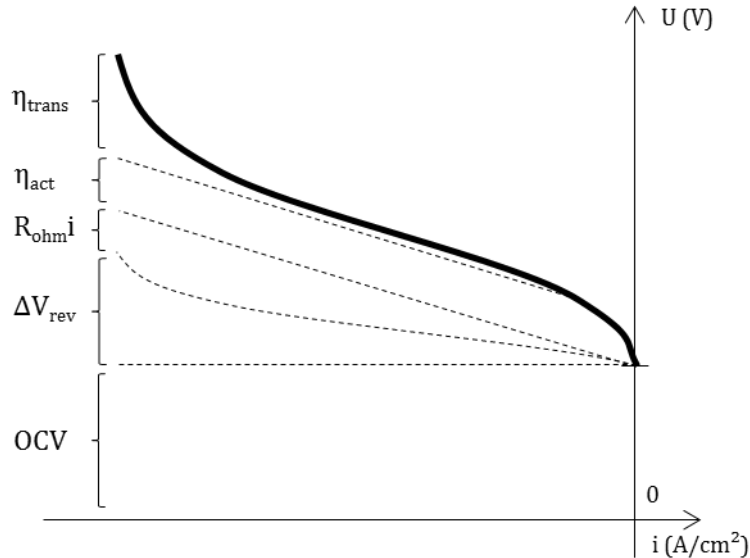


Figure I.5 : Décomposition typique d'une courbe de polarisation en mode SOEC.

$$U(i) = OCV + |R_{ohm}i| + |\Delta V_{rev}(i)| + |\eta_{act}(i)| + |\eta_{trans}(i)| \quad (I.14)$$

Les surtensions réversibles ΔV_{rev} correspondent à la tension supplémentaire à fournir pour que la réaction électrochimique ait lieu, en plus de l' OCV , au fur et à mesure de la modification de la composition des gaz par le courant (Laurencin and Mougín, 2015). La somme des deux termes ($\Delta V_{rev} + OCV$) correspond à la tension classique de Nernst (pas uniquement quand $i = 0$). Les surtensions réversibles encore appelées surtensions de conversion augmentent progressivement jusqu'à tendre vers l'infini quand la consommation des réactifs s'approche de 100 %.

Les autres termes de l'équation (I.14) sont liés à des pertes et phénomènes qui induisent des surtensions irréversibles :

- les pertes ohmiques $R_{ohm}i$ proviennent du comportement résistif des différents matériaux et interfaces à travers lesquels le courant circule (cellule/interconnecteurs) ;
- les surtensions d'activation η_{act} sont dues aux cinétiques des réactions de transfert de charge au sein des électrodes. Elles traduisent ainsi leur réactivité électrochimique. Elles sont prédominantes aux faibles densités de courant.

- les surtensions de transport η_{trans} sont quant à elles relatives aux difficultés de transport des espèces gazeuses au sein des électrodes poreuses pour alimenter/libérer les sites actifs. Elles sont souvent notées dans la littérature surtensions de concentration η_{conc} mais englobent dans ce cas-là la partie réversible citée précédemment ($\eta_{conc} = \eta_{trans} + \Delta V_{rev}$). Les surtensions de transport sont importantes en fin de courbe de polarisation quand il n'y a plus beaucoup de réactifs disponibles.

Chacune de ces surtensions sera explicitée dans le chapitre 3 de ce manuscrit, relatif à la modélisation des phénomènes physiques se produisant au sein de l'électrolyseur (Laurencin and Mougine, 2015).

Le couple courant-tension permet d'évaluer les performances des cellules et de les comparer les unes aux autres. La résistance correspondant à la pente U/I dans sa partie linéaire est également une valeur caractéristique utilisée par la communauté des piles à combustible. Elle est généralement appelée Area Specific Resistance *ASR* et rapportée à la surface géométrique de la cellule. Elle sera donc donnée en $\Omega.cm^2$.

2.3. Composition des gaz en sortie de cellule

En plus des performances électriques des cellules électrochimiques étudiées, la nature des produits récupérés est de grande importance, spécifiquement en co-électrolyse selon l'application visée. En effet, en électrolyse de la vapeur d'eau, où seule une réaction électrochimique se produit, la nature et la quantité de produits est triviale. Les débits d' H_2 et d' O_2 produits (en $mol.s^{-1}$) sont directement proportionnels au courant électrique (loi de Faraday) :

$$n_{H_2} = \frac{|i|}{2F} \text{ et } n_{O_2} = \frac{|i|}{4F} \quad (I.15)$$

En co-électrolyse, des réactions chimiques interviennent et la composition du gaz en sortie de cathode ne peut pas être simplement définie à partir du courant électrique. Le contrôle de la composition de sortie est effectué par des mesures sur le mélange gazeux en sortie de cellule, notamment par des techniques de chromatographies en phase gazeuse.

2.4. Taux de conversion

Les valeurs de courant, tension, *ASR* ou la composition de sortie ne sont pas suffisantes pour connaître l'efficacité de la cellule étudiée. Comme pour tout système chimique ou électrochimique, il est nécessaire de connaître le taux de conversion des réactifs en produits.

En présence uniquement d'une réaction électrochimique, le débit d' H_2 produit peut être directement comparé au débit d' H_2O qui alimente la cellule. Le taux de conversion faradique, exprimé eq. (I.16), est proportionnel au courant électrique d'après l'équation (I.15).

$$\tau_{elec} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}^E} = \frac{|i|}{2F n_{H_2O}^E} \quad (I.16)$$

avec $n_{H_2O}^E$ le débit de H_2O d'entrée.

En co-électrolyse, la conversion d' H_2O et de CO_2 en H_2 et CO est associée au courant. Ce taux de conversion est donc réécrit suivant l'équation (I.17).

$$\tau_{elec} = \frac{|i|}{2F (n_{H_2O}^E + n_{CO_2}^E)} \quad (I.17)$$

La présence de la réaction chimique de RWGS à pression atmosphérique ne modifie pas le calcul du taux de conversion car elle est équimolaire et équilibrée au regard des espèces oxydantes et réductrices.

2.5. Vieillessement

Une fois les performances initiales de la cellule connues, il est nécessaire d'étudier leurs évolutions au cours du temps. L'objectif visé pour permettre des installations rentables est une dégradation de moins de $1\% V.kh^{-1}$ (Giglio et al., 2015b; Topsoe et al., 2011). Des tests de plusieurs milliers d'heures sont donc effectués plaçant les cellules dans des conditions stables mais aussi dans des conditions de cyclage thermique pour reproduire les multiples arrêt/démarrage qu'un système pourrait subir.

3. Techniques de caractérisation des performances

3.1. Mesures électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques de cellules SOEC peuvent se faire à deux niveaux :

- à l'échelle globale via la mesure des courbes de polarisation ou de l'évolution dans le temps d'un point de fonctionnement ($i ; U$) (mode courant continu DC),
- à l'échelle des différents phénomènes se produisant pendant le fonctionnement de la cellule via des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (mode courant alternatif, AC).

Les courbes de polarisation sont obtenues en appliquant une rampe linéaire de potentiel (mode potentiostatique) ou de courant (galvanostatique) afin d'obtenir la caractéristique

courant-tension dans l'état stationnaire. La vitesse de rampe a une grande importance car le passage du courant peut modifier la température locale et impacter les performances. Des vitesses rapides de l'ordre de $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ sont préférées pour que l'équilibre thermique de la cellule n'ait pas le temps d'être modifié. La vitesse de rampe ne doit cependant pas être trop grande pour ne pas faire apparaître des phénomènes électrochimiques transitoires. Les caractéristiques courant-tension peuvent également être obtenue en mode statique en imposant le courant ou la tension en palier. Cette technique laisse le temps nécessaire au système de se stabiliser.

L'étude des différents phénomènes à l'origine des surtensions qui composent la réponse en tension de la cellule a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La SIE est une technique de caractérisation permettant d'étudier le comportement des cellules en fonctionnement à un point de régime stationnaire. Le principe consiste à imposer une petite perturbation de fréquence variable autour du point de fonctionnement étudié. L'amplitude de la perturbation est choisie de telle sorte que la réponse du système reste dans le domaine linéaire. L'analyse en fréquence de la fonction de transfert du système ou de l'impédance permet de séparer et d'identifier les contributions élémentaires associées aux différents processus et interfaces mis en jeu lors du fonctionnement de la cellule.

De manière pratique dans un montage galvanostatique, un courant sinusoïdal d'amplitude constante mais de fréquence variable est imposé. La réponse en tension mesurée permet de déterminer une impédance complexe (pour un domaine de réponse linéaire) définie ainsi :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t + \varphi)}{I_0 \exp(j\omega t)} = |\underline{Z}(\omega)| \exp(j\varphi(\omega)) = Z' + jZ'' \quad (\text{I.18})$$

avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation et f la fréquence, Z' la partie réelle de l'impédance complexe et Z'' la partie imaginaire.

Plusieurs modes de représentation sont possibles. Les suivantes seront présentes dans la suite de ce manuscrit :

- les diagrammes de Nyquist où $-Z'' = f(Z')$. Ces graphiques permettent de déterminer la résistance totale ASR du système. Elle est composée d'une part d'une résistance série R_s correspondant aux phénomènes résistifs purs (résistance de l'électrolyte par exemple) aux hautes fréquences. D'autre part, une résistance de polarisation R_p est définie aux basses fréquences, propre à tous les phénomènes convolués avec les réactions électrochimiques dans les électrodes. Cette contribution est généralement associée à la diffusion des gaz dans électrodes poreuses et au transfert de charges aux

interfaces électrochimiques par exemple. Ces phénomènes présentent également des réponses capacitives ou inductives en parallèle à la résistance ce qui se traduit par des diagrammes qui peuvent être formés de différents types d'arcs de cercle. Ces comportements peuvent être modélisés par des circuits électriques équivalents comme représenté sur la Figure I.6.

- le diagramme de Bode qui représente l'évolution de la phase φ en fonction de la fréquence – $\varphi = f(f)$, qui permet d'identifier les fréquences caractéristiques auxquelles se produisent les différents phénomènes physico-chimiques.

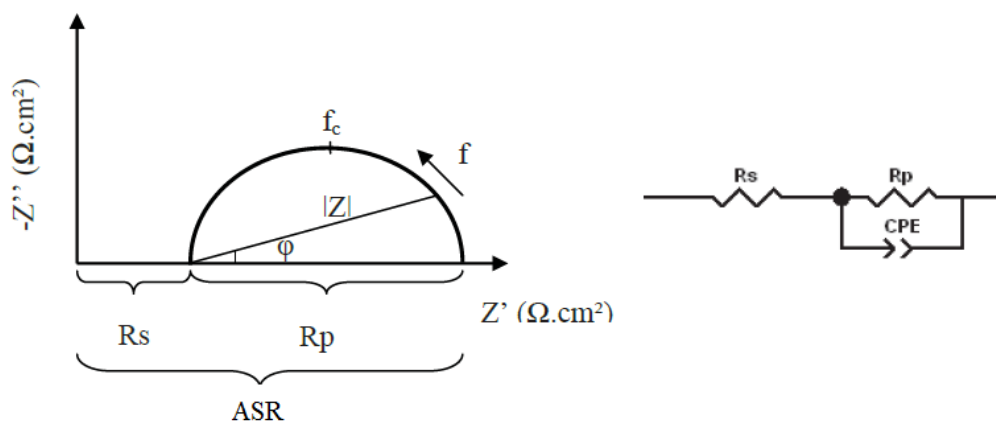


Figure I.6 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent associé. La résistance totale ASR est composée d'une résistance série R_s et d'une résistance de polarisation R_p (CPE = Constant Phase Element, représente une capacité au comportement non idéal).

3.2. Analyses des gaz en sortie de montage

Les gaz en sortie de montage ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer la nature des espèces présentes, ainsi que la quantité respective de chacune d'entre elles. Cette technique s'appuie sur le principe de migration différentielle des espèces au sein d'une colonne capillaire. Cette colonne, qui peut mesurer jusqu'à 50 m de long pour une épaisseur de l'ordre de la centaine de μm , est remplie d'un substrat liquide ou solide appelé phase stationnaire. L'affinité entre ce substrat et les molécules gazeuses dépend de la nature de chaque espèce et va influencer leur temps de rétention. Un gaz vecteur inerte sert de phase mobile pour transporter le mélange gazeux à analyser à travers toute la colonne jusqu'au système de détection. Pour une colonne donnée, chaque espèce possède un temps de rétention caractéristique déterminé au préalable par un ou des échantillons de référence. L'étalonnage se fait également en quantité de matière à l'aide de bouteilles de gaz étalon. La composition des échantillons testés est ensuite déterminée par rapport à la surface des pics présents sur le chromatogramme (cf. Figure I.7) ainsi que la demi-hauteur des pics et la

largeur de leurs bases. Tous ces calculs sont réalisés automatiquement à l'aide des logiciels de traitement des données fournis avec les appareils de mesure (Tranchant, 1996).

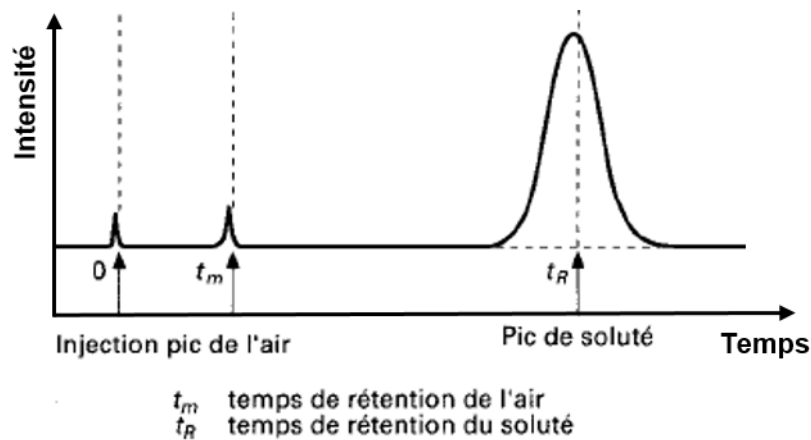


Figure I.7 : Exemple d'un chromatogramme permettant d'identifier les différentes espèces présentes dans un mélange gazeux (Tranchant, 1996).

II. De l'électrode au système : état de l'art des résultats expérimentaux

1. Matériaux du cœur de l'électrolyseur et architectures mises en œuvre

Les cellules céramiques employées en SOEC ou SOFC se distinguent par leurs géométries, leurs architectures, leurs microstructures et les matériaux qui les composent.

Les premières études conduites en SOEC, dans les années 70, ont été menées sur des cellules tubulaires où l'étanchéité entre les chambres était relativement simple à contrôler (Isenberg, 1981; Kendall et al., 2003). Cette configuration continue d'être étudiée (Laguna-Bercero, 2012; Laguna-Bercero et al., 2016) mais depuis plusieurs dizaines d'années des cellules planes sont développées, présentant de meilleures performances et des coûts de production plus faibles (Hino et al., 2004; Kim, 1999).

Les cellules planes peuvent présenter quatre architectures différentes suivant la nature de la couche la plus épaisse qui assure le support mécanique : anode-support, cathode-support et électrolyte-support et métal-support. Les cellules à anode support (électrode à O_2) sont très peu étudiées dans la littérature à cause de difficultés techniques de mise en forme (Liu et al., 2008; Zhao et al., 2009). Le choix de l'électrolyte comme couche support ne s'avère pas non plus être optimal du point de vue des performances. Elles sont en effet diminuées par la

grande résistance ohmique de l'électrolyte isolant électronique. Les cellules à cathode support (électrode à H₂) sont celles qui présentent les meilleurs résultats et sont donc les plus étudiées (Chan and Xia, 2002; Shy et al., 2015). Les cellules à métal support, dont les électrodes et l'électrolyte sont de fines couches déposées sur une couche métallique usinée avec des canaux où circulent les gaz, ont été développées dans le but de limiter les problèmes de diffusion de gaz et de mieux résister mécaniquement au cyclage thermique. Des problèmes de pollution de l'électrode à H₂ par migration du fer et du cobalt présents dans le support limite néanmoins la durabilité de ce type de cellule (Schiller et al., 2009).

La morphologie (ou microstructure) des électrodes vient également directement impacter les performances des cellules. En effet, la porosité, la taille des pores, ou le facteur de tortuosité viennent modifier la quantité de sites réactifs où le gaz, les électrons et les ions doivent pouvoir se rejoindre pour que les réactions électrochimiques se produisent. Ces paramètres ont aussi une grande influence sur la diffusion des gaz pour circuler à l'intérieur des électrodes et rejoindre (réactifs) ou évacuer (produits) les sites réactionnels (Li et al., 2014; Mingyi et al., 2010; Zhao and Virkar, 2005).

Les matériaux qui composent les différentes parties des cellules à oxydes solides doivent remplir un cahier des charges complexe pour qu'elles puissent fonctionner. Elles doivent être à la fois conductrices électroniques et ioniques et également poreuses. De cette manière les sites réactifs ne sont pas limités à la zone de contact électrode/électrolyte mais peuvent se produire dans toute l'épaisseur de l'électrode. En pratique, la conduction ionique des matériaux d'électrode reste faible et la délocalisation des sites réactifs se limite à une dizaine de micromètres de l'électrolyte au maximum (Lay-Grindler et al., 2013; Usseglio-Viretta et al., 2014). L'électrolyte doit quant à lui être isolant électronique pour ne pas créer de court-circuit et ainsi forcer le passage des électrons dans le circuit externe. Il doit également être dense afin de séparer les atmosphères de chacune des électrodes. D'autres critères, valables pour tous les matériaux de la cellule sont aussi à respecter (Hansen, 2015) :

- stabilité chimique dans des atmosphères très réductrices ou oxydantes,
- stabilité chimique des différentes couches entre elles pour éviter la formation de phases pouvant perturber la conduction des ions ou des électrons,
- compatibilité entre les Coefficients d'Expansion Thermique (CET) pour ne pas générer de contraintes mécaniques entre les couches de matériaux,
- compatibilité des procédés de mise en forme afin de ne pas endommager un matériau en déposant les suivants,
- être peu coûteux.

Electrolyte

Le matériau le plus couramment utilisé est la zircone ZrO_2 stabilisée avec 8 mol.% d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , notée 8YSZ, car elle possède une bonne conductivité ionique ($0,044 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C (Weber and Ivers-Tiffée, 2004)), une grande stabilité chimique et une bonne tenue mécanique (Hauch et al., 2008). De la zircone possédant seulement 3 mol.% d' Y_2O_3 (3YSZ) est également utilisée pour sa meilleure tenue mécanique, possédant néanmoins une conductivité ionique plus faible ($0,018 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C) (Singhal and Kendall, 2003).

D'autres matériaux sont néanmoins étudiés dans le but d'améliorer la performance des cellules, notamment à plus basses températures ($< 800 \text{ °C}$). Une équipe de l'Idaho National Lab a montré, qu'en plus d'une résistance ohmique plus faible, les surtensions à la cathode des cellules développées par Ceramtec étaient diminuées grâce à l'utilisation de zircone dopée au scandium (ScSZ) comme matériau d'électrolyte (O'Brien et al., 2006; Zhang et al., 2013). Des électrolytes à base de cérium sont aussi étudiés. Cet oxyde (CeO_2) dopé généralement au gadolinium (GDC) ou au samarium (SDC) possède une très grande conductivité ionique mais le changement de valence électronique de l'ion cérium du Ce^{4+} au Ce^{3+} dans des conditions très réductrices entraîne une conduction électronique. Il ne peut donc pas être employé comme électrolyte pour des températures supérieures à 600 °C (Eguchi et al., 1996). Des alternatives ont cependant été récemment étudiées en développant des électrolytes « composites » à deux couches en GDC-YSZ, ScSZ-GDC mais aussi en employant des couches barrières entre l'électrolyte et l'électrode pour limiter la formation de phases isolantes (Kim et al., 2015a; Kim-Lohsoontorn et al., 2011; Mahmood et al., 2015). Un dernier type d'électrolyte peut enfin être évoqué. Des matériaux de type gallate de lanthane dopé au strontium et magnésium (LSGM) ont été testés, permettant de fonctionner à des températures intermédiaires mais des problèmes de réactivité avec la cathode ainsi que de la conductivité électronique ont été observés (Elangovan et al., 2007; Ishihara et al., 2010).

Davantage de détails sont donnés dans l'article de review rédigée par Gómez *et al.* où les performances des différents matériaux d'électrolyte sont comparées grâce à la représentation de leur résistance en fonction de la température (Gómez and Hotza, 2016).

Cathode (électrode à H_2)

Le matériau d'électrode à H_2 principalement utilisé est un composite céramique-métal (cermet) à base de nickel et zircone yttrée noté Ni/YSZ. Il permet d'allier l'activité

catalytique très élevée du nickel pour réduire l' H_2O ou le CO_2 , ainsi que sa grande conductivité électronique, à la conductivité ionique d'YSZ. Les sites réactifs, appelés points triples (Triple Phase Boundary TBP), sont situés au niveau des zones de contact entre la céramique, le métal et le gaz comme représenté sur la Figure I.8 A). Le nickel présente cependant quelques inconvénients. Il peut s'oxyder si l'atmosphère n'est pas suffisamment réductrice, ce qui engendre des contraintes mécaniques internes qui endommagent l'électrode (Klemensø et al., 2005; Laurencin et al., 2012). Il peut ensuite être contaminé par des polluants tels que le soufre neutralisant des sites actifs (Hauch et al., 2008). De plus, un fonctionnement longue durée peut conduire à la coalescence des grains de nickel réduisant aussi le nombre de TPB et pouvant même boucher des pores (Hauch et al., 2008; Lay-Grindler et al., 2013; Schiller et al., 2009). Enfin, un dépôt de carbone peut avoir lieu en électrolyse du CO_2 ou co-électrolyse (Tao et al., 2014).

D'autres types de cermets où YSZ est remplacé par d'autres céramiques telles que LSGM et GDC ont été testés afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrode (Ishihara et al., 2010; Jiang, 2006). L'emploi de la technique d'imprégnation pour déposer des nanoparticules de Ni sur un squelette de GDC a également permis de diminuer la résistance de l'électrode (par 100) et augmenter la quantité de TPB (Jiang, 2006). Des matériaux à conduction mixte (Mixte Ionic Electronic Conduction MIEC) peuvent aussi remplacer les cermets. La conduction des électrons et des ions dans tout le matériau implique que toute la surface du matériau en contact avec les gaz soit réactive, comme représenté sur la Figure I.8 B), améliorant ainsi les performances de l'électrode. Nous pouvons citer le manganite de lanthane dopé au strontium et substitué au chrome (LSCM), le vanadate de lanthane dopé au strontium LSV, des composites titanates dopés au strontium, des sulfures métalliques ou de doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ (Ge et al., 2015; Gómez and Hotza, 2016; Marina et al., 2007).

Certains de ces nouveaux matériaux présentent l'avantage de ne pas être sensibles aux pollutions telles que le soufre, ni favoriser le dépôt de carbone. Ils ouvrent la voie vers l'utilisation d'une plus grande diversité de carburants en mode SOFC ou élargir la plage de fonctionnement en co-électrolyse (Singh et al., 2015).

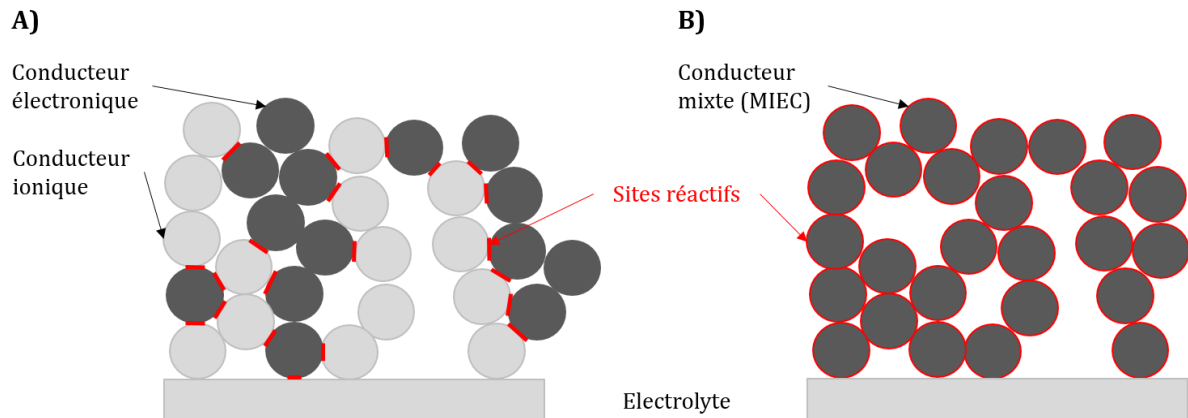


Figure I.8 : Représentation schématique des sites où les réactions électrochimiques se produisent A) dans le cas d'une électrode composite formée d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, B) dans le cas d'une électrode formée d'un matériau à conduction mixte (MIEC).

Comme évoqué précédemment, la conductivité des ions oxygènes est limitée sur quelques dizaines de μm au sein de l'électrode, notamment pour des cermets Ni-YSZ. De ce fait, les électrodes à H_2 des cellules à anode-support sont majoritairement architecturées en deux couches de microstructures différentes. La couche en contact avec l'électrolyte possède une microstructure fine pour maximiser le nombre de TPB afin d'avoir le plus grand nombre de molécule de réactif qui puisse réagir. Son épaisseur est comprise entre 10 et 50 μm tandis que la seconde couche, qui fait réellement office de support, mesure plusieurs centaines de microns. Elle possède une microstructure plus grossière avec de larges pores pour une bonne diffusion des gaz. Le même matériau que pour la couche active est utilisé pour conserver les propriétés de conduction électronique et de compatibilité mécanique avec la couche fonctionnelle.

Anode (électrode à O_2)

Les matériaux d'électrode à O_2 peuvent être présentés en trois catégories relatives aux avancées majeures apparues ces dernières années.

La première génération d'électrode massivement utilisée en SOEC ou SOFC était constituée d'un composite LSM-YSZ où le manganite de lanthane substitué au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (LSM) assure la conduction électronique du composite (Eguchi et al., 1996; Takeda et al., 1987). Les sites réactionnels où l'oxygène se désorbe (SOEC) ou s'adsorbe (SOFC) se situent aux TPB entre les deux matériaux du composite et la phase gazeuse. Des problèmes de délamination de l'électrode et de réactivité avec la zirconite ont néanmoins été constatés (Chen et al., 2012; Keane et al., 2012). Ce type d'électrode reste cependant encore

utilisé. Beaucoup d'études existent dans la littérature et sa microstructure a été optimisée au cours du temps (Ebbesen et al., 2014; Gómez and Hotza, 2016).

La deuxième génération d'électrode à oxygène est composée d'une unique phase de type MIEC afin d'augmenter la surface active électrochimique. Des matériaux tels que des cobaltites de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) ou des ferrocobaltites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) (Marina et al., 2007; Wang et al., 2006) en sous stœchiométrie d'oxygène de type $\text{ABO}_{3-\delta}$ ont été développés. Des nickelates de terres rares ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ou Nd) présentant une sur stœchiométrie en oxygène possèdent également des propriétés très intéressantes (Nicollet et al., 2015; Ogier et al., 2013; Vibhu et al., 2016). Ces électrodes sont cependant sensibles au chrome présent dans les plaques métalliques interconnectrices permettant l'assemblage de plusieurs cellules (Sharma and Yildiz, 2010). Ces composés sont aussi réactifs vis-à-vis de l'YSZ. Pour limiter ce problème de réactivité, une couche protectrice de GDC ou SDC de quelques μm est généralement déposée entre l'électrolyte et l'anode (Eguchi et al., 1996; Kim and Choi, 2014). Ces électrodes s'avèrent être également moins performantes que les cathodes en Ni-YSZ (Kim et al., 2015b). De plus, les coefficients d'expansion thermique du LSC ou LSCF sont sensiblement plus élevés que ceux de l'électrolyte YSZ, ce qui peut entraîner des dommages lors de cycles thermiques (Laurencin et al., 2008a).

Une troisième génération d'électrode a été récemment développée pour améliorer la compatibilité des couches en cyclage thermique. Les phases MIEC utilisées jusque-là ont été mélangées à des conducteurs ioniques tels que du GDC ou SDC pour former des composites (Hjalmarsson et al., 2014; Nicollet et al., 2015; Nielsen et al., 2011). Les performances de ces composites sont meilleures que celles des MIEC seuls car en plus de la réactivité surfacique du MIEC, de nombreux TPB sont également présents.

Etude des matériaux sous pression:

Trois études consacrées à la caractérisation des matériaux d'électrode sous pression ont seulement été recensées, toutes dédiées aux matériaux d'anode. Thomsen *et al.* ont étudié des électrodes en LSM, LSM-YSZ et LSM-GDC de 1 à 100 bar (Thomsen et al., 2009). Cacciuttolo *et al.* se sont attachés à mesurer les propriétés électrochimiques d'une anode en LSCF entre 1 et 30 bar (Cacciuttolo et al., 2015). Enfin, Hughes *et al.* ont caractérisé des électrodes positives en LSCF-GDC et LSM-YSZ de 1 à 10 bar (Hughes et al., 2015). Les performances électrochimiques des matériaux ont été mesurées par SIE sur des cellules

symétriques (même électrode déposée de chaque côté de l'électrolyte). Pour toutes les phases étudiées, il a été observé une diminution de la résistance de polarisation en augmentant la pression. Des contributions aux hautes et basses fréquences sont impactées par la pression indiquant un effet de la pression sur les mécanismes électrochimiques ainsi que sur les phénomènes relatifs au transport des espèces.

2. Caractéristiques des monocellules complètes

Les cellules de SOEC et SOFC doivent répondre à un cahier des charges très exigeant en termes de performance et durabilité. Pour que la technologie soit viable économiquement, il faut que les cellules fonctionnent à fort courant avec un minimum de surtensions associées, à des taux de conversion suffisants, et enfin avec une dégradation dans le temps la plus faible possible. Les objectifs visés sont de l'ordre d'au moins 5 années de fonctionnement avec un taux de dégradation inférieur à 1 % d'augmentation de la tension sur 1000 h (Giglio et al., 2015b; Topsoe et al., 2011). Le point de fonctionnement visé se situe quant à lui autour de -1 A.cm^{-2} avec une tension inférieure ou égale à la tension thermoneutre (Fu et al., 2010; Graves et al., 2011a). Dans la suite de ce manuscrit, par soucis de simplicité, les courants en mode SOEC seront indiqués en valeur absolue. Le signe négatif sera re-précisé dans les quelques cas de fonctionnement réversible évoqués, où le mode SOFC sera également traité.

2.1. Performances actuelles des cellules

Les performances ont nettement été améliorées au fil des années par l'utilisation de nouveaux matériaux, particulièrement à l'anode (électrode à O_2), mais également en jouant sur la microstructure et l'architecture des différentes couches. Plusieurs cellules, dont des cellules commerciales, répondent aujourd'hui au critère de courant-tension énoncé ci-dessus (Hansen, 2015; Hjalmarsen et al., 2014; Ogier et al., 2013; Schefold et al., 2011). Ces performances sont obtenues à des températures comprises entre 700 et 850 °C. En dessous de 700 °C, les pertes ohmiques des conducteurs ioniques ainsi que les surtensions d'activation deviennent trop importantes.

En co-électrolyse, quelques études montrent des performances similaires à celles de l'électrolyse de H_2O (Graves et al., 2011b; Kim-Lohsoontorn and Bae, 2011) mais la plupart observent des performances légèrement plus faibles (Aicart et al., 2015; Ebbesen et al., 2009; Kim et al., 2015c; Sun et al., 2013; Zhan et al., 2009). Tout le monde s'accorde néanmoins sur le fait que l'électrolyse du CO_2 est plus coûteuse en énergie que celle de H_2O ou ($\text{H}_2\text{O} +$

CO₂). Cela proviendrait de la plus grande difficulté de CO et CO₂ à diffuser dans les électrodes poreuses que H₂O et H₂. Le transfert de charge pour la réduction de H₂O serait également plus rapide que celui lors de la réduction du CO₂. Ces études considèrent que la formation de CO provient de la réduction du CO₂ et de la réaction chimique de RWGS. Quelques études avancent cependant que la réduction du CO₂ n'a pas lieu et que le CO provient donc uniquement de la RWGS (Stoots et al., 2009a, 2010). Ils s'appuient sur des courbes de polarisation identiques lorsque la cellule est alimentée avec et sans CO₂ (54,8/22,6/22,5 % vol. H₂O/H₂/N₂ ou H₂O/H₂/CO₂).

Effet de la pression sur les performances :

L'effet de la pression sur l'électrolyse à haute température a commencé à être étudié en 2010 et fait l'objet de cinq publications (en septembre 2016, sans compter les travaux issus de cette thèse) (Jensen et al., 2010, 2016; Momma et al., 2013; O'Brien et al., 2012; Sun et al., 2015). Seuls deux articles étaient disponibles au commencement de ces travaux en octobre 2013, d'où l'importance de réaliser des essais sur le sujet. Toutes ces études ont été conduites en mode électrolyse de l'eau. **Aucun résultat expérimental de co-électrolyse sous pression n'est encore présent dans la littérature aujourd'hui.**

Bien que l'intérêt pour l'électrolyse en pression soit récent, ce faible nombre d'études expérimentales est principalement dû aux difficultés techniques de mise en place d'essais de ce type. En effet, à l'échelle d'un laboratoire de recherche, travailler avec des gaz tels que l'hydrogène, l'oxygène ou le monoxyde de carbone sous pression est très contraignant d'un point de vue sécurité. D'autres problématiques rentrent également en jeu comme la gestion de la vapeur sous pression, l'étanchéité de l'enceinte en pression tout en faisant circuler les différents gaz sur les cellules ou encore l'amenée et le collectage du courant électrique. Ce sujet sera évoqué plus en détails dans le chapitre 2. Tous les essais reportés dans la littérature ont été effectués dans des enceintes de type autoclave (Jensen et al., 2010, 2016; Momma et al., 2013; O'Brien et al., 2012; Sun et al., 2015). De plus, seul le montage mis en place par DTU (Jensen et al., 2016; Sun et al., 2015) semble permettre la récupération des gaz produits, les autres laissant l'hydrogène et l'oxygène produits brûler dans l'enceinte pressurisée pour équilibrer la pression des chambres de la cellule avec celle de l'autoclave. Cette technique exclue de fait des mesures en co-électrolyse car les produits formés ne peuvent pas être récupérés puis analysés. Les conditions expérimentales et les mesures réalisées ont été regroupées dans les Tableau I.2 et Tableau I.3.

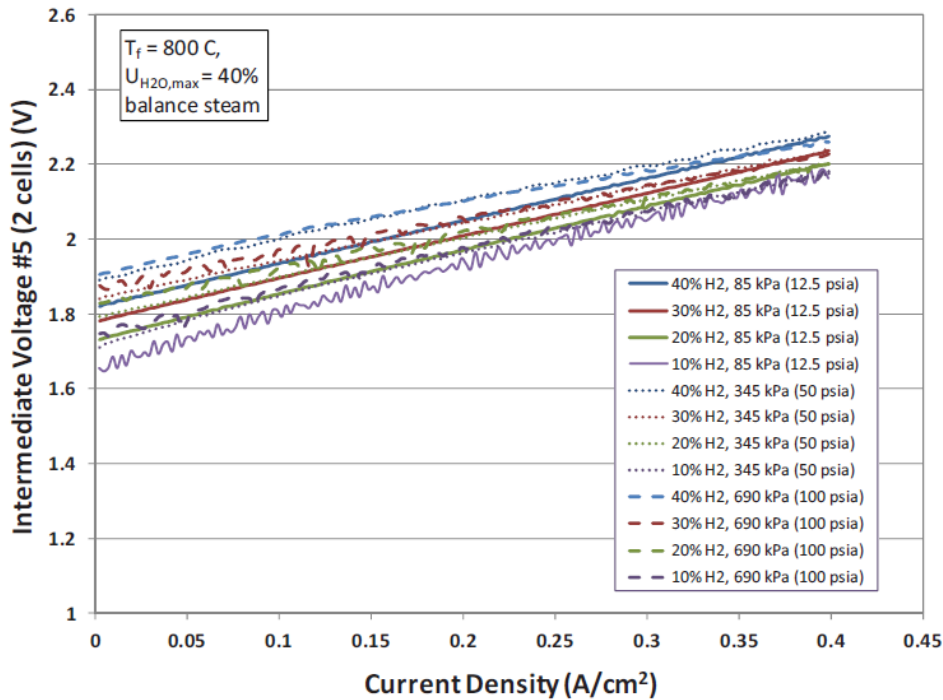


Figure I.9 : Courbes de polarisation pour 2 cellules au sein d'un stack de 10 cellules, pour différentes pressions et compositions en entrée de cathode (O'Brien et al., 2012).

Un exemple de courbes de polarisation obtenues entre 0,85 bar et 6,90 bar par O'Brien *et al.* est présenté sur la Figure I.9 (O'Brien et al., 2012). Ces résultats, en accord avec ceux obtenus dans les autres études entre 700 et 800 °C de 0,4 à 25 bar, montrent une augmentation de l'OCV comme prévu par les calculs thermodynamiques. De plus, dans tous les cas, une légère baisse de l'ASR est constatée. Cette observation semblerait conduire à une intersection commune des courbes de polarisation sous pression avec celles à 1 bar (qui croisent elles aussi celles tracées pour des pressions inférieures à l'atmosphérique). Des mesures de SIE permettent d'identifier que la diminution de l'ASR est liée à la diminution de la résistance de polarisation R_p relative à la cinétique électrochimique ainsi qu'à la diffusion des gaz. Cependant, les courbes en pression obtenues principalement à une composition de 50/50 % vol. H₂O/H₂ n'ont été tracées qu'à des taux de conversion de 40-60 % pour des courants de $\approx 0,5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et ne sont pas mesurées au-delà du point d'intersection avec les courbes à pression atmosphérique. Le comportement des cellules électrochimiques SOEC au-delà de ce point d'intersection est encore inconnu.

2.2. Facteurs de dégradation

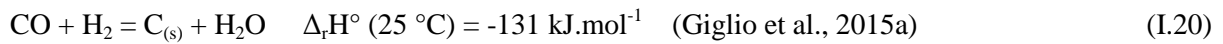
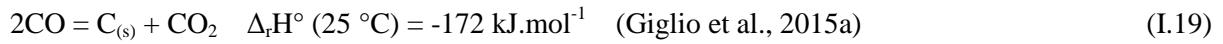
La dégradation des cellules fait l'objet de nombreuses études en électrolyse et co-électrolyse. Quatre articles de revues récents résument ces travaux (Ebbesen et al., 2014;

Hansen, 2015; Moçoteguy and Brisse, 2013; Nechache et al., 2014). Plusieurs dizaines de mécanismes ont été identifiés entraînant une augmentation de la tension en mode intensiostatique. À la cathode, les sites actifs peuvent être pollués par des impuretés dans les gaz (Hauch et al., 2008). Les grains de nickel peuvent aussi coalescer, réduisant ainsi le nombre de TPB (Lay-Grindler et al., 2013). L'électrolyte peut quant à lui être réduit à de forts potentiels et des fissures peuvent apparaître dans la membrane céramique pour des courants $\geq 1 \text{ A.cm}^{-2}$ (Knibbe et al., 2010). À l'anode des problèmes de délamination de l'électrode ont fréquemment été observés. L'utilisation d'électrode en LSCF-GDC et LSC limite la dégradation aux fortes densités de courant par rapport aux cellules à base de LSM-YSZ notamment grâce à la présence de la couche barrière en GDC entre l'électrolyte et l'électrode (Hjalmarsson et al., 2013).

En ce qui concerne le mode co-électrolyse plus spécifiquement, un dépôt de carbone (sous forme de nanotubes ou de graphite) peut se produire au sein du cermet (Shi et al., 2013; Tao et al., 2014). Cela a pour impact de réduire fortement les performances de l'électrode en bouchant les pores et réduisant le nombre de TPB. Ce dépôt dépend du ratio C/H/O local, ainsi que de la pression et de la température. Ce phénomène est également influencé par les conditions de fonctionnement (courant, débit, composition du gaz d'entrée). Le diagramme ternaire C/H/O permet de connaître les compositions entraînant la formation de carbone solide. Il est représenté à pression atmosphérique pour plusieurs températures à gauche sur la Figure I.10 (Girona, 2009). Tao *et al.* ont montré que le dépôt de carbone dans la cathode augmentait en se rapprochant de l'interface avec l'électrolyte. De plus, ils ont observé à forte densité de courant que la formation de carbone pouvait se produire pour des compositions en théorie non favorables d'un point de vue thermodynamique d'après le diagramme ternaire. Cela s'explique par la composition locale du gaz différente de celle mesurée en sortie des dispositifs (Tao et al., 2014).

Effet de la pression sur la dégradation :

Aucune étude de dégradation en monocellule, pouvant mettre en avant des mécanismes de dégradation spécifiques au fonctionnement sous pression, n'a été publiée jusqu'à présent. Toutefois, des études par modélisation basée sur des considérations thermodynamiques soulignent que la pression pourrait favoriser le dépôt de carbone en co-électrolyse via la réaction de Boudouard (I.19) et la réaction de gazéification inverse (I.20) (Giglio et al., 2015a; Hansen et al., 2011; Henke et al., 2011; Sun et al., 2012) :



Le diagramme ternaire, reproduit sur la Figure I.10, a été tracé pour une pression de 33,1 bar (Giglio et al., 2015a). La limitation entre les compositions favorisant le dépôt de carbone et celles protégées est indiquée à 700, 800 et 900 °C. On peut voir qu'à 800 °C la pression modifie la limite dépôt/non-dépôt. Les points A et B reportés sur les deux diagrammes correspondent aux compositions 65/25/10 et 45/45/10 %vol. H₂O/CO₂/H₂ respectivement (favorable à la synthèse de CH₄ et DME *in fine*). Lors de l'augmentation de la pression, ces compositions sont « protégées » de la formation de carbone solide. Cependant, au fur et à mesure que le taux de conversion augmente, de l'oxygène est transféré à l'anode et sa quantité diminue dans le cermet. Les compositions évoluent alors vers la zone où les réactions de Boudouard sont favorisées. Il est donc important de vérifier dans quel domaine se situe la composition de sortie sur le diagramme ternaire en fonction du taux d'utilisation. De plus, les observations de Tao *et al.* évoquées à pression atmosphérique pourraient également être envisageables lors du fonctionnement en pression (la composition du gaz à l'interface différente de celle mesurée en sortie) (Tao et al., 2014).

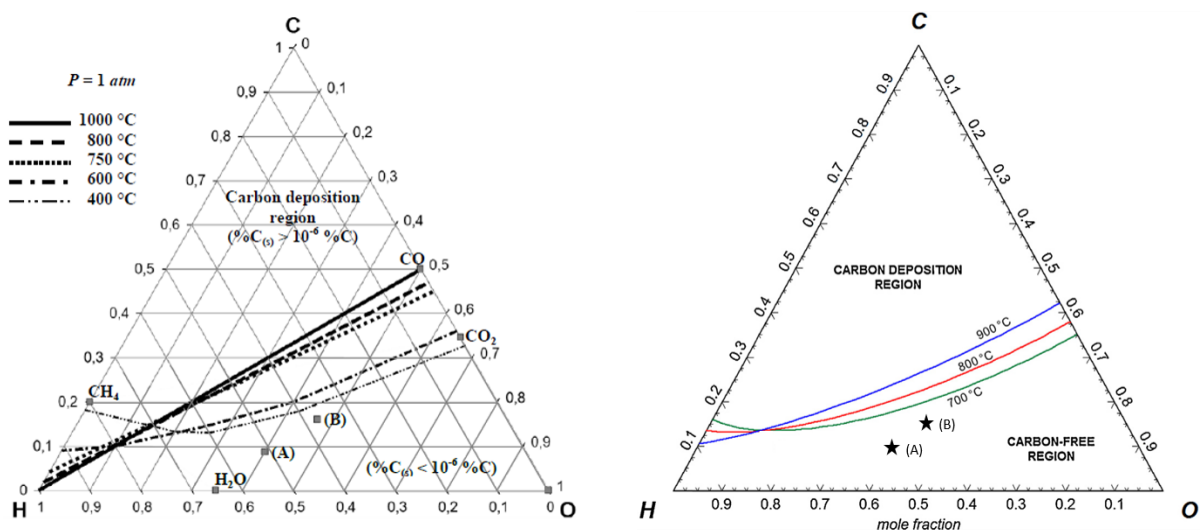


Figure I.10 : Diagramme ternaire des mélanges C/H/O à différentes températures. Le diagramme de gauche est à pression atmosphérique (Girona, 2009) tandis que celui de droite est à 33 bar (Giglio et al., 2015a). Les points A et B reportés sur les deux diagrammes correspondent aux compositions 65/25/10 et 45/45/10 %vol. H₂O/CO₂/H₂ respectivement.

2.3. Vieillessement

Bien qu'il y ait de nombreuses cellules présentant des performances courant-tension pouvant satisfaire l'application, peu d'entre elles ont pour l'instant montré complète satisfaction du point de vue durabilité. L'étude des phénomènes mis en jeu lors du vieillissement n'étant pas le sujet de ce manuscrit, trois études significatives seront simplement mentionnées ici. La première a consisté en un vieillissement de 2700 h à 1 A.cm^{-2} et $800 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une cellule en Ni-YSZ/YSZ/CGO/LSC-CGO. L'essai conduit à un débit de $25 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ en co-électrolyse avec une composition de gaz de 45/45/10 %vol. $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ a présenté un taux de dégradation de $0,9 \text{ \%U.kh}^{-1}$. Ce résultat très prometteur n'a cependant été obtenu que pour un taux de conversion de 31 % (Hjalmarsson et al., 2014).

La seconde étude sélectionnée correspond à la plus longue répertoriée à ce jour pour une cellule à cathode-support. L'essai a été conduit sur 9000 h à $780 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1 A.cm^{-2} avec une cellule en Ni-YSZ/YSZ/LSCF. La cathode a été alimentée par un mélange de 80/9/11 %vol. $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ et un débit de $24 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. La dégradation totale mesurée est de $3,8 \text{ \%U.kh}^{-1}$. Plusieurs incidents sont survenus dont des problèmes d'alimentation en vapeur. Néanmoins, sur la période de 2000 h à 5600 h où aucun problème n'a eu lieu, le taux de dégradation mesuré était de $1,7 \text{ \%U.kh}^{-1}$ (Scheffold et al., 2011).

Le dernier cas présenté ici est une étude en fonctionnement réversible. Graves *et al.* ont conduit un essai de 4000 h sur une cellule de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ alimentée sous 50/50 %vol. $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ où des cycles de fonctionnement SOEC-SOFC ont été opérés. Le palier en SOEC était réalisé avec un courant de -1 A.cm^{-2} pendant 1 h tandis que le mode SOFC était maintenu 5 h avec un courant de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$. Il en ressort qu'aucune dégradation n'a été observé sur les performances en SOEC après 120 cycles SOEC/SOFC (1100 h). Une augmentation de la dégradation a cependant été observée en augmentant le temps de palier en SOEC mais un fonctionnement en prolongé en SOFC permettait de revenir à l'état initial (Graves et al., 2014).

Tableau I.2 : Propriétés des cellules et conditions opératoires utilisées dans les essais en mode électrolyse de l'eau sous pression dans la littérature.

Ref.	Laboratoire	Propriétés des cellules						Nombre de cellule	Surface d'une cellule (cm ²)	Conditions opératoires						
		Cathode		Anode		Electrolyte				Mode	T (°C)	P (bar)	Compo. d'entrée (%vol.)		Débit d'entrée (NmL.min ⁻¹ .cm ⁻²)	
		Matériaux	Epaisseur (µm)	Matériaux	Epaisseur (µm)	Matériaux	Epaisseur (µm)						Cathode	Anode	Cathode	Anode
(Jensen et al., 2010)	DTU	Ni/YSZ	310	LSM/YSZ	20	YSZ	10	1	16	SOEC	750	0,4 - 10	50/50 H ₂ O/H ₂	O ₂	25	52
(O'Brien et al., 2012)	INL							10	20	SOEC	800	0,85 - 15	90-60/10-40 H ₂ O/H ₂	N ₂	6,2	5
(Momma et al., 2013)	*	Ni/YSZ	500	LSCF	50	YSZ	10	1	100	SOEC	700	0,1 - 3	50/50 H ₂ O/H ₂	Air	6	15
(Sun et al., 2015)	DTU	Ni/YSZ	300	LSM/YSZ	12	YSZ	10	1	16	SOEC	800	1 - 3	50/50 H ₂ O/H ₂	O ₂	20,8	41,6
(Jensen et al., 2016)	DTU	Ni/YSZ		LSCF/GDC		YSZ		11	87,7	SOEC	750	1,2 - 25	50/50 H ₂ O/H ₂	Air	6,91	6,91

* National Institute of Advanced Industrial Science and Tech. (Japan)

Tableau I.3 : Performances maximales obtenues lors des essais en pression dont les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau I.2.

Ref.	T (°C)	Pression (bar)	i _{max} (A.cm ⁻²)	τ _{élec,max} (%)	U _{max} (V)	SIE
(Jensen et al., 2010)	750	0,4 - 10	0,7	39	1,3	x
(O'Brien et al., 2012)	800	0,85 - 15	0,4	40	1,1	
(Momma et al., 2013)	700	0,1 - 3	0,4	80	1,25	x
(Sun et al., 2015)	800	1 - 3	0,9	60	1,25	x
(Jensen et al., 2016)	750	1,2 - 25	0,25	46	≈1,1	x

3. Performances des assemblages de plusieurs cellules (stacks)

Des empilements de cellules sont réalisés pour produire de plus gros volumes d'hydrogène ou de syngas et stocker des quantités d'électricité plus importantes. Les monocellules sont assemblées en série pour former un stack qui peut être à son tour multiplié (module) pour augmenter la puissance totale du système. On retrouve dans la littérature des stacks allant de 2 jusqu'à 60 cellules avec en moyenne une 20^{aine} de cellules (Hartvigsen et al., 2008; Liu et al., 2016; Reytier et al., 2015). D'autres articles ayant étudié des stacks en vieillissement sont cités dans le Tableau I.4.

L'empilement est réalisé en plaçant entre les cellules des interconnecteurs assurant la conduction du courant électrique, la distribution uniforme des gaz, tout en étant étanches afin de ne pas mettre en contact les espèces anodiques de la cellule n et avec les espèces cathodiques de la cellule $n-1$. Ces interconnecteurs sont généralement des plaques métalliques inoxydables à base d'alliage de chrome, usinées avec des canaux, dont l'épaisseur est réduite le plus possible pour limiter le volume et le coût du stack (Mougin et al., 2013; Zhang et al., 2015). Les alliages utilisés possèdent une grande résistance mécanique et sont de bons conducteurs électroniques et thermiques. Une représentation schématique du motif élémentaire, appelé Single Repeat Unit (SRU), est présentée sur la Figure I.11.

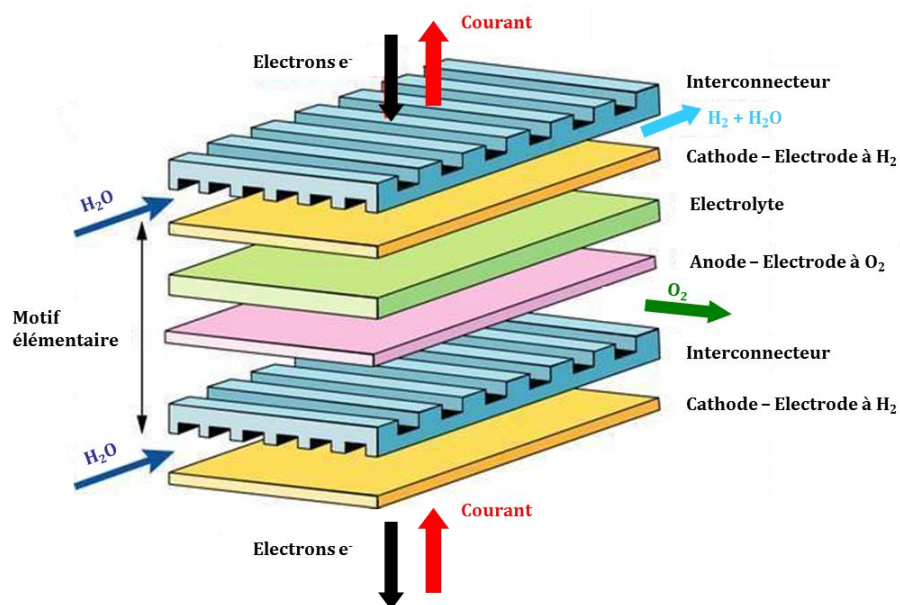


Figure I.11 : Représentation schématique d'un motif élémentaire de stack.

Cependant, les interconnecteurs ne permettent pas toujours un contact électrique optimal (Menzler et al., 2010; Wu and Liu, 2010). Pour que la résistance de contact entre la cellule et l'interconnecteur soit la plus faible possible, une grille métallique est intercalée côté

cathodique. À l'anode, où l'atmosphère est très oxydante, une couche de LSM est ajoutée (Reytier et al., 2015).

De plus, des joints entre les différents éléments de l'empilement sont nécessaires à l'étanchéité des chambres anodique et cathodique de chaque cellule. Des joints vitrocéramiques sont privilégiés pour leur capacité d'accommodation aux contraintes mécaniques. Cette propriété provient du fait qu'ils « coulent » une fois la température de transition vitreuse du verre T_g dépassée. Mis en place au-dessus de la T_g , leur herméticité est ensuite effective sur une grande plage de température (en dessous de la T_g) (Mahapatra and Lu, 2010).

Les performances et la durabilité des cellules au sein des stacks sont généralement moins bonnes que celles obtenues lors d'études de monocellule (Ebbesen et al., 2014; Reytier et al., 2015). Cela peut provenir de pollutions, notamment au chrome présent dans les interconnecteurs, comme de fuites ou bien être induit par des inhomogénéités thermiques, très complexes à gérer (Mawdsley et al., 2009; Schefold et al., 2011). En effet, des gradients thermiques sont présents le long des cellules mais également suivant la position de la cellule (à la base, au milieu, en haut) (Laurencin et al., 2011; Schefold et al., 2011). Un fonctionnement autour de la tension thermoneutre est nécessaire pour limiter ces gradients.

Tableau I.4 : Présentation de quelques études de vieillissement réalisées sur des stacks.

Laboratoire	Nombre de cellules	Type de cellule	T (°C)	I (A.cm ⁻²)	$\tau_{\text{élec}}$ (%)	Nombre d'heures	Dégradation (%V.kh ⁻¹)	Référence
INL	5	ESC	800	0,2	40	1000	3,2	(Zhang et al., 2013)
CEA	3	CSC	800	0,5	25	1200	3-4	(Mougin et al., 2013)
DTU*	10	CSC	800	0,5-0,75	40-60	1000	1,4	(Chen et al., 2013)
NIMTE	30	CSC	800	0,15	62	2700	11,7	(Zheng et al., 2014)
INL	2x40	CSC	750	0,41	45	830	3,1	(Zhang et al., 2015)
JÜLICH	2	CSC	800-700	0,5	50	2300-1800	0,7-1,9	(Fang et al., 2015)
EIFER	25	CSC	750-780	0,5-0,72	50	9000	2,3	(Corre and Brisse, 2015)

* Etude conduite en mode co-électrolyse.

Les objectifs de dégradation, pour qu'une installation en SOEC puisse être viable économiquement, sont fixés pour un courant donné à une augmentation de la tension inférieure à 1 % par 1000 heures (Giglio et al., 2015b; Topsoe et al., 2011). Le Tableau I.4 regroupe les résultats obtenus par les principaux laboratoires de recherche réalisant des essais de durabilité actuellement. Les taux de dégradation obtenus sont encourageants, notamment en co-électrolyse, mais restent encore élevés par rapport aux objectifs fixés. De plus, il n'y a que très peu d'études pour des durées de fonctionnement supérieures à 2000 heures alors que ces objets devront fonctionner plus longtemps pour pouvoir être commercialisés. Le coût et la durée d'immobilisation des installations en laboratoire rendent ces études de vieillissement problématiques à mettre en place.

Stacks en pression :

Comme reporté dans les Tableau I.2 et Tableau I.3 relatifs aux conditions opératoires et gammes de mesures des études expérimentales en pression, à ce jour, seulement deux essais ont été effectués sur stacks. Le comportement des courbes de polarisation est identique à celui observé en monocellule, bien que les signaux électriques soient beaucoup moins stables au sein des stacks. Un vieillissement de 80 heures a été réalisé par l'INL mais les cellules se sont fissurées en cours d'expérience, ne permettant pas d'analyser les résultats obtenus (O'Brien et al., 2012). Très récemment, Jensen *et al.* ont présenté un vieillissement de 200 heures à 750 °C et 10 bar d'un stack de 11 cellules. Placé à une densité de courant de 0,25 A.cm⁻² ($\tau_{\text{élec}} = 46 \%$) de 0 à 100 heures puis à 0,18 A.cm⁻² ($\tau_{\text{élec}} = 33 \%$) de 100 à 200 heures, le stack a subi une dégradation comprise entre 1 et 3 V.kh⁻¹ (soit 0,09-0,27 V.kh⁻¹.cellule⁻¹). Ce résultat plus élevé que le taux de dégradation d'un même stack à pression atmosphérique (0,04 V.kh⁻¹.cellule⁻¹ (Ebbesen et al., 2011)) n'est pour le moment pas parfaitement compris. Il pourrait être en partie expliqué par un incident technique qui a provoqué un manque d'alimentation en vapeur, faisant augmenter la tension par cellule jusqu'à 1,7 V. Des impuretés, présentes dans l'eau avant évaporation peuvent également être à l'origine de la dégradation observée, venant bloquer les TPB à la cathode (Jensen et al., 2016).

4. Systèmes complets

Un système complet est considéré ici comme l'ensemble des équipements de la chaîne permettant la production d'H₂ ou de syngas, voire jusqu'à la synthèse de carburants synthétiques. On pourra alors parler d'un système Power-to-Gas. Le système peut également

être réversible et donc inclure une pile à combustible pour produire de l'électricité ou bien utiliser le même stack en polarisation inverse.

Les systèmes complets en électrolyse ou co-électrolyse, réversibles ou non, basés sur la technologie des céramiques à oxydes solides ne sont pour l'instant pas encore au stade de la commercialisation contrairement à la technologie alcaline ou PEM. En effet, environ 4 % de la production mondiale d'hydrogène à l'heure actuelle est réalisée par électrolyse basse température, principalement alcaline, le reste étant obtenu par reformage de produits fossiles. Parmi les systèmes PEM ou alcalins déjà disponibles à l'échelle industrielle, on retrouve, en autres, des générateurs d'hydrogène de petite taille pour de faibles débits (100^{aines} de grammes par jour) jusqu'à des stations à hydrogène pour alimenter la flotte de véhicules électriques à H₂ (100^{aines} de kilogrammes par jour)⁷. Le déploiement de ce type de stations H₂ est en forte croissance actuellement en Europe et au Japon. De nombreux projets pour des applications stationnaires ont également été réalisés ou sont en cours d'étude (Gahleitner, 2013). A haute température, les SOFC sont plus avancées que la SOEC avec des systèmes de génération d'électricité à partir d'hydrogène ou de gaz naturel qui viennent d'apparaître sur le marché (Bloom Energy, SOLIDpower).

En électrolyse très peu de systèmes à haute température ont été étudiés expérimentalement. La plupart des données présentes dans la littérature relèvent de travaux théoriques basées sur des données expérimentales obtenues en laboratoire sur des stacks ou des monocellules. Les résultats de ces travaux seront présentés dans la partie de ce chapitre consacrée à la modélisation. Deux systèmes ont néanmoins fait l'objet de publications.

Le premier système de génération d'hydrogène possède une puissance de 15kW comprenant 3 modules de 4 stacks de 60 cellules a été fabriqué et testé par l'INL. L'étude de durabilité réalisée en 2008 pendant une durée de 1080 h a montré une production moyenne de 1,2 Nm³.h⁻¹ d'H₂ tout en subissant une forte dégradation des trois modules pendant les premières heures jusqu'à 480 h de fonctionnement. Puis, après qu'un problème de débitmètre a été corrigé, seul le module 3 s'est dégradé lors de la fin de l'essai. La récupération de la chaleur a permis de réduire de 50 % la consommation électrique pour chauffer les stacks fonctionnant en mode endothermique (Stoos et al., 2010). Ce résultat est encourageant pour cette technologie bien qu'aucune information relative au rendement du système ne soit cependant disponible.

⁷ http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%204.5.1-distribution%20H2%20automobile_rev.fev2016ThA.pdf

Le CEA a récemment développé un système beaucoup plus compact, équipé d'échangeurs thermiques, capable d'accueillir un stack de 25 cellules produisant le même débit d' H_2 que le système précédent ($1,2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (cf. Figure I.12). Le préchauffage des gaz d'entrée par les gaz de sortie et un fonctionnement à la tension thermoneutre ou légèrement exothermique permettent ainsi de stopper l'alimentation électrique du four une fois la température de fonctionnement atteinte ($700 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, il est alors possible d'obtenir un rendement de 91 % (en considérant la vapeur produite par une source externe) (Chatroux et al., 2015).



Figure I.12 : Photographie du système compact SYDNEY développé par le CEA (Chatroux et al., 2015).

Effet de la pression à l'échelle du système :

Comme cela a été mentionné en introduction de ce manuscrit, réaliser l'opération d'électrolyse en pression pourrait présenter un avantage à l'échelle du système. En effet, d'une part, la compression de l'eau liquide en amont de l'électrolyseur est moins coûteuse en énergie que comprimer les gaz de sortie. Les premiers étages de compression des gaz sont notamment les plus énergivores et pourraient être évités (Todd et al., 2014). D'autre part, limiter le nombre de phase compression/décompression au sein du système permettrait de limiter les pertes énergétiques. Des premières estimations prétendent que des économies de 3 à 5 % pourraient être réalisées à l'échelle du système en effectuant l'étape d'électrolyse sous pression (Hansen et al., 2011). Cette estimation ne s'appuyait cependant que sur les résultats

expérimentaux d'électrolyse sous pression d'une monocellule issus d'une unique étude réalisée l'année précédente (Jensen et al., 2010). **Aucun système SOEC sous pression n'a pour l'instant été testé expérimentalement.**

III. De l'électrode au système : études par modélisation

La modélisation des phénomènes physiques peut être réalisée à différentes échelles : des réactions élémentaires au sein de la microstructure des électrodes, à la réponse d'une monocellule complète, aux considérations électrochimiques, mécaniques et thermiques d'un stack jusqu'à la simulation d'un système complet. Ces différentes approches sont présentées dans ce paragraphe, avec un focus particulier sur les modèles à l'échelle de la cellule élémentaire. C'est l'échelle à laquelle nous nous placerons dans la suite de ce manuscrit.

1. Modélisation à l'échelle de l'électrode

Les micro-modèles ont pour objectif de décrire les processus électrochimiques qui se produisent au sein de la couche active de l'électrode. Pour cela, ils considèrent les différentes réactions élémentaires d'adsorption, désorption, transfert de charge ainsi que le transport des espèces en phase solide ou gazeuse. Les modèles se distinguent principalement par le choix des réactions élémentaires et des cinétiques qui leurs sont associées. La vitesse de ces réactions dépend directement de la microstructure de l'électrode étudiée. Cet outil mathématique permet ainsi d'étudier l'impact de la microstructure de la couche active sur ses performances dans le but de pouvoir optimiser cette zone spécifique de l'électrode.

Peu de micro-modèles ont été dédiés au fonctionnement en mode électrolyse (Grondin et al., 2011; Lay-Grindler et al., 2013; Li et al., 2014) alors que les mécanismes électrochimiques ne semblent pas être le simple inverse des mécanismes en mode SOFC (Njodzefon et al., 2013). Laurencin *et al.* ont notamment montré que pour des électrodes à oxygène à base de MIEC (LSCF), le chemin réactionnel principal changeait selon le potentiel de fonctionnement en mode SOEC alors qu'il restait toujours le même en mode SOFC. Il a en effet été observé que l'oxygène était réduit principalement à la surface du MIEC en SOFC. En mode SOEC, l'excorporation de l'oxygène est localisée à la surface du MIEC à faible polarisation mais devient majoritaire aux TPB quand la polarisation est plus importante (Hubert et al., 2016; Laurencin et al., 2015).

En co-électrolyse, des études considérant les réactions élémentaires de chimie et d'électrochimie commencent à apparaître dans la littérature (Li et al., 2015; Xie and Xue, 2012). Certains auteurs ne se focalisent principalement que sur les réactions élémentaires de la partie chimique du procédé (Menon et al., 2015). Li *et al.* ont identifié que les réactions chimiques et électrochimiques n'avaient pas lieu dans les mêmes zones de l'électrode. Les réactions chimiques, présentant des cinétiques largement plus rapides, sont prédominantes vers la surface de l'électrode alors que les réactions électrochimiques se produisent majoritairement vers l'interface électrode/électrolyte. Ces zones peuvent s'élargir ou diminuer suivant la microstructure des couches, les matériaux utilisés et l'épaisseur de l'électrode ou encore les conditions opératoires. Selon Li *et al.* les courbes de polarisation seraient également modifiées selon la quantité de CO₂ qui réagit par RWGS par rapport à celle qui est réduite. Plus il y aurait de CO₂ réduit, plus la courbe de polarisation tendrait vers celle d'électrolyse du CO₂ pur (sans H₂O). Plus le CO₂ réagirait chimiquement, plus les performances seraient similaires à celle sous H₂O seul (Aicart et al., 2014; Li et al., 2015). Il n'y a cependant pas de mécanisme clair issu de ces travaux quant à la compétition chimie/électrochimie en co-électrolyse.

2. Modélisation d'une cellule complète

L'étude de la cellule électrochimique dans son intégralité, associée aux interconnecteurs, se fait par des modèles qualifiés de « macro-modèles ». Ce sont des modèles multi-physiques qui peuvent considérer les réactions électrochimiques (et chimiques en co-électrolyse), le transport de masse dans les électrodes poreuses et entre la surface de la cellule et les interconnecteurs ainsi que l'évolution des échanges thermiques de la cellule. Le comportement mécanique de l'empilement peut également être modélisé.

À cette échelle, la chimie et l'électrochimie ne sont plus décrites au travers des différentes réactions élémentaires (hormis lors de modèles couplant échelle macro et micro – en électrolyse (Girona, 2009; Li et al., 2014; Menon et al., 2014; Usseglio-Viretta, 2015), en co-électrolyse (Li et al., 2015; Menon et al., 2015)). Les réactions électrochimiques sont alors localisées à l'interface électrode/électrolyte où un simple transfert de charge est considéré. Cette hypothèse est alors traduite mathématiquement par l'équation de Butler-Volmer (plus de détails et l'équation seront donnés dans le chapitre 3). Les réactivités des différentes électrodes, calculées à l'aide des « micro-modèles », sont prises en compte dans l'équation de Butler-Volmer grâce à des constantes dont les valeurs sont modifiées. La modification de

l'équilibre entre les espèces par les réactions chimiques est quant à elle calculée via l'équation de cinétique globale de chaque réaction ou bien par calcul de l'équilibre thermodynamique.

Les premiers modèles ont d'abord été développés en électrolyse simple. Ni *et al.* ont développé un modèle d'abord isotherme puis prenant en compte la thermique en 2D et 3D. L'écoulement des fluides, réalisé par Computational Fluid Dynamics (CFD), le transport de masse et les réactions électrochimiques ont été couplés à l'évolution des champs de température (Ni, 2009; Ni et al., 2007a). Udagawa *et al.* se sont attachés à décrire le fonctionnement de l'électrolyseur en fonctionnement dynamique. Le modèle a été développé en 1D dans le cas d'une cellule à cathode-support (Udagawa et al., 2007, 2008a, 2008b). Laurencin *et al.* ont quant à eux construit un modèle 2D alliant électrochimie, transport de masse et thermique pour prédire la réponse électrique et l'évolution du champ de température d'un stack (Laurencin et al., 2011). Ce modèle, qui a servi de base au modèle en pression développé au cours de cette thèse, sera présenté en détails dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Notons qu'un couplage thermomécanique a été effectué à partir de ce même modèle par Usseglio-Viretta *et al.* (Usseglio-Viretta, 2015).

En co-électrolyse, les modèles se distinguent par la répartition du courant entre les espèces électroactives H₂O et CO₂ ainsi que par le mode de calcul des équilibres chimiques (cinétique ou thermodynamique). Stoots *et al.* ont mis en place un modèle global (et non à l'échelle locale, c'est-à-dire le long de la cellule) où réactions chimiques et réactions électrochimiques ne sont pas simultanées. La réduction de H₂O et CO₂ est tout d'abord faite sans distinction de l'espèce mise en jeu, seule la quantité d'oxygène correspondante au courant est déterminée. Elle est alors soustraite du bilan de masse à la cathode. Un système d'équations chimiques est ensuite résolu pour déterminer la composition de sortie à l'équilibre thermodynamique. Les résultats obtenus sont cohérents avec des mesures faites jusqu'à 0,24 A.cm⁻² (Stoots et al., 2009b). Ni *et al.* se sont attachés à réduire H₂O et CO₂ selon leurs cinétiques propres et à prendre en compte la RWGS d'un point de vue cinétique. Leurs calculs effectués en premier lieu en 1D ont passé en 2D et permettent d'accéder aux fractions molaires des espèces le long et dans l'épaisseur de l'électrode. Ils ont observé que la RWGS pouvait soit produire soit consommer du CO selon les conditions opératoires et que cette réaction était favorisée à 800 °C plutôt qu'à 600 °C (Ni, 2012a, 2012b). Un modèle similaire a été mis en place par Aicart *et al.* (Aicart et al., 2014). Un bon accord des courbes de polarisation et des compositions des gaz de sortie simulées a été observé avec leurs données expérimentales

(Aicart et al., 2014). C'est à partir de ce modèle que le modèle de co-électrolyse en pression présenté dans cette thèse a été construit. Une présentation détaillée sera également réalisée dans le chapitre 3. Chen *et al.* ont récemment développé un modèle 2D réalisé par CFD couplant au sein d'une cellule tubulaire coupée en 2 parties successives : une zone à 800 °C dédiée à la co-électrolyse suivie d'une zone à 250 °C considérée comme un réacteur de type Fischer-Tropsch pour produire du CH₄. Ce modèle, développé sur le logiciel commercial COMSOL (que nous avons utilisé dans cette thèse également), montre que plus il y a de CO dans le gaz alimentant la partie « réacteur chimique » de la cellule, plus la formation de CH₄ sera favorisée. Les auteurs préconisent cependant d'utiliser ce système en pression pour produire d'avantage CH₄ (Chen et al., 2016).

Notons que certains de ces modèles, développés pour des simulations à pression atmosphérique, prennent en compte des réactions chimiques qui conduisent à la formation de CH₄ (réaction de méthanation). Aucun modèle n'a cependant mis en évidence de CH₄ en sortie d'empilement aux températures de fonctionnement classiques (700-800 °C) (Chen et al., 2016; Menon et al., 2015; Ni, 2012a). Ceci est bien en accord avec les études expérimentales réalisées en co-électrolyse à pression atmosphérique, dans les mêmes gammes de températures, citées précédemment.

Simulations des performances sous pression :

Les premières simulations remontent à 2007 où Ni *et al.* ont simulé une très nette amélioration du courant limite en électrolyse de l'eau en passant de 1 à 5 bar (Ni et al., 2007b). D'autres simulations ont reproduit un comportement similaire en pression (Henke et al., 2014; Kazempoor and Braun, 2014b). En co-électrolyse, les modèles se distinguent par la prise en compte ou non du couple CO₂/CO comme couple actif électrochimiquement et par le choix des réactions chimiques. Sun et al ne se basent que sur des considérations thermodynamiques (Sun et al., 2012) alors que Kazempoor *et al.* prennent en compte les réactions chimiques (RWGS et méthanation) via des considérations cinétiques. Le modèle qu'ils proposent ne considère cependant pas CO₂ et CO comme couple redox (Kazempoor and Braun, 2014a, 2015). Stempien *et al.* découplent quant à eux électrochimie et chimie et ne considèrent pas la possibilité de former du CH₄ in-situ en pression, seule la RWGS est incluse dans le modèle (Stempien et al., 2015). Ce découplage est également opéré dans les modèles de Becker *et al.* ainsi que Bierschenk et al. mais la réaction de méthanation est prise en compte (Becker et al., 2012; Bierschenk et al., 2011).

Nous pouvons donc retenir que la modélisation des phénomènes liés à la pression, notamment en co-électrolyse, varie fortement selon les équipes de recherche. **Dans tous les cas, aucun des modèles présents dans la littérature, en électrolyse et en co-électrolyse, n'ont été confrontés à des données expérimentales en pression.**

3. Modélisation du système complet

Les études théoriques présentes dans la littérature s'attachent à déterminer les conditions opératoires optimales ainsi que les coûts de différents systèmes tels que :

- Un électrolyseur d' H_2O (incluant les pompes, compresseurs, système de contrôle et régulation etc..) (Milobar et al., 2015; Reytier et al., 2015).
- Un électrolyseur d' H_2O ou d' H_2O et CO_2 couplé à des réacteurs chimiques pour produire du CH_4 (Becker et al., 2012; De Saint Jean et al., 2014, 2015, Giglio et al., 2015a, 2015b).
- Un système réversible en co-électrolyse (Wendel and Braun, 2016).
- Un système réversible couplé au stockage en cavernes souterraines du CH_4 ou du CO_2 suivant le mode SOEC ou SOFC respectivement (Jensen et al., 2015).

À cette échelle, l'électrolyseur est généralement modélisé à partir de points de fonctionnement déterminés expérimentalement sur monocellule ou stack en laboratoire. Des lois de comportements sont parfois définies pour simplifier la modélisation du cœur du système. La pression présentant un fort intérêt au niveau du système, certaines études technico-économiques en co-électrolyse se placent en pression sans que les performances et compositions de sortie n'aient pour autant été vérifiées (Becker et al., 2012; Giglio et al., 2015a; Kazempoor and Braun, 2014a).

Il ressort des différents scénarii envisagés que le coût est principalement impacté par le prix du stack, son taux de dégradation ainsi que du prix de l'électricité utilisée. Les estimations peuvent varier du simple au double selon les valeurs prises pour ces paramètres.

IV. Objectifs de cette thèse

Ce premier chapitre a permis de mettre en avant que l'étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de H_2O et la co-électrolyse de H_2O et CO_2 présentait un fort intérêt dans le but

d'optimiser les systèmes de stockage d'électricité par production de gaz (H_2 ou syngas). L'électrolyseur est un élément clef de ces systèmes dont la fabrication, les performances et la durabilité définissent en grande partie le coût des gaz produits. Il est essentiel de connaître et pouvoir prédire la réponse en pression des cellules électrochimiques pour quantifier le gain à l'échelle du système complet d'un fonctionnement sous pression.

À ce jour, très peu d'études ont été menées sur le sujet et il est encore nécessaire de démontrer l'influence de la pression et en comprendre l'impact à l'échelle de la cellule, d'un point de vue expérimental et de la modélisation. Ces travaux de thèse ont pour objectifs d'apporter des éléments nouveaux dans ces deux domaines, tant en électrolyse qu'en co-électrolyse.

Pour cela, une étude expérimentale en électrolyse de H_2O et co-électrolyse de H_2O et CO_2 a été réalisée entre 700-800 °C et 1-10 bar à de forts taux d'utilisation de la vapeur. Deux types de cellules ont été testées afin d'observer l'impact de la microstructure sur la réponse en pression. La description et le principe de fonctionnement du banc d'essai puis les résultats obtenus feront l'objet du deuxième chapitre de ce manuscrit.

Le troisième chapitre de cette thèse sera consacré à la mise en place de « macro-modèles » multi-physiques prédictifs en pression en électrolyse et co-électrolyse. Leur validation sera basée sur les résultats expérimentaux présentés au chapitre 2.

Le quatrième et dernier chapitre sera dédié à l'utilisation des modèles pour comprendre l'influence de la pression sur les performances des cellules. Ils seront également employés pour établir des cartographies de fonctionnement et définir des conditions opératoires les plus satisfaisantes pour un système réaliste.

CHAPITRE 2

Études expérimentales en mode électrolyse et co-électrolyse

Table des matières

I. Description du montage et protocole des mesures.....	49
1. Composition et morphologie des cellules céramiques étudiées.....	49
2. Description du banc de test TEDHY.....	51
2.1. Architecture de l'empilement.....	52
2.2. Système de gestion des gaz.....	57
2.3. Alimentation électrique et contrôle du banc de test.....	60
2.4. Gestion de la pression.....	60
3. Protocole de mesures des essais.....	62
3.1. Protocole de démarrage des essais.....	62
3.2. Protocole de montée en pression.....	63
3.3. Outils de caractérisation des performances.....	64
II. Résultats expérimentaux.....	65
1. Validation du banc de test.....	65
2. Performances électrochimiques en mode électrolyse de l'eau.....	70
2.1. Influence du paramètre pression.....	70
2.2. Impact de la pression en fonction du débit cathodique.....	74
2.3. Impact de la pression en fonction de la température de fonctionnement.....	77
3. Performances électrochimiques en mode co-électrolyse.....	80
III. Conclusion.....	84

L'objectif de ce chapitre est de présenter les travaux expérimentaux réalisés au cours de cette thèse afin d'étudier l'effet de la pression sur le procédé d'électrolyse de la vapeur d'eau et de co-électrolyse de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.

Une première partie s'attachera à décrire les différents moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'obtention des résultats : depuis les deux types de cellules électrochimiques élémentaires de microstructures différentes jusqu'au banc de test complet, développé spécifiquement au Laboratoire de Production d'Hydrogène (LPH) du CEA-LITEN pour l'étude de la pression. Les protocoles de démarrage des expériences incluant la phase de montée en pression, essentielle au bon déroulement des essais, seront également détaillés. Enfin, les techniques de caractérisation mises en œuvre seront présentées.

La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux. Une première étape de validation du banc de test, effectuée en comparant les résultats de ce travail à pression atmosphérique à ceux obtenus sur d'autres bancs du laboratoire, sera présentée et discutée. L'effet de la pression sur l'électrolyse de la vapeur d'eau sera ensuite détaillé et suivie de l'étude des résultats de co-électrolyse en pression.

I. Description du montage et protocole des mesures

1. Composition et morphologie des cellules céramiques étudiées

Les cellules céramiques étudiées au cours de cette thèse sont des cellules commerciales. L'objectif est en effet d'avoir une bonne reproductibilité des échantillons mis en œuvre entre les différents tests électrochimiques. Ce sont des cellules à cathode support (Cathode Supported Cells – CSC) qui présentent un cermet de 35 mm de diamètre. L'électrode à oxygène possède quant à elle un diamètre de 20 mm. La surface active considérée des cellules a été déterminée par la surface géométrique de la plus petite électrode, soit l'électrode à oxygène d'une surface de 3,14 cm².

Les Figure II.1 et Figure II.2 montrent une coupe polie typique des cellules étudiées obtenue par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétro diffusés. Les images ont été obtenues en utilisant un microscope Philips XL30 équipé d'un détecteur SieLi Oxford Instruments. Les cellules présentent des microstructures, notamment du cermet, très différentes (électrode en partie inférieure des images). Le cermet de la première cellule

présente une épaisseur supérieure et semble plus poreux que celui de la seconde. Chaque cellule est présentée plus en détail ci-après.

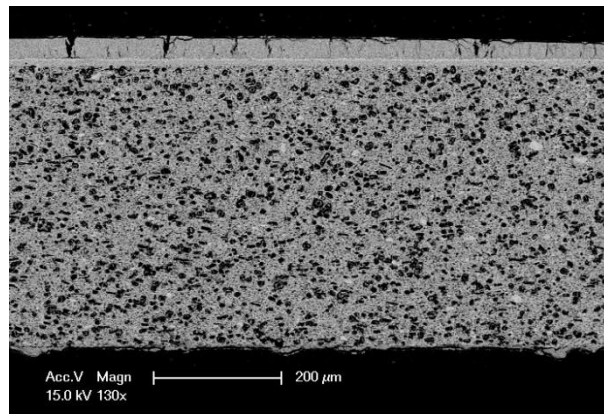


Figure II.1: Micrographie MEB d'une coupe polie d'une cellule Cell1 observée en mode électrons rétro-diffusés.

La première cellule est composée d'une cathode de 500 µm d'épaisseur en cermet Ni-YSZ (ZrO_2 stabilisée avec Y_2O_3). Ce cermet comprend une couche avec une microstructure beaucoup plus fine et compacte du côté de l'électrolyte qui correspond à la zone électrochimiquement active alors que le reste de l'électrode, plus poreux, sert de support mécanique et assure une bonne diffusion des gaz. Une porosité de 46 % a été estimée pour le cermet à l'aide du logiciel ImageJ. L'électrolyte de 5 µm d'épaisseur est composé de 8YSZ dense. Une couche intermédiaire en GDC (CeO_2 dopé au gadolinium Gd) épaisse de 2 µm est présente pour limiter la réactivité entre matériaux d'anode et l'électrolyte. Enfin, l'anode mesure 20 µm d'épaisseur et est composée de $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$. La porosité est estimée pour cette électrode à 43 %. Cette cellule sera nommée dans la suite ce manuscrit Cell1.

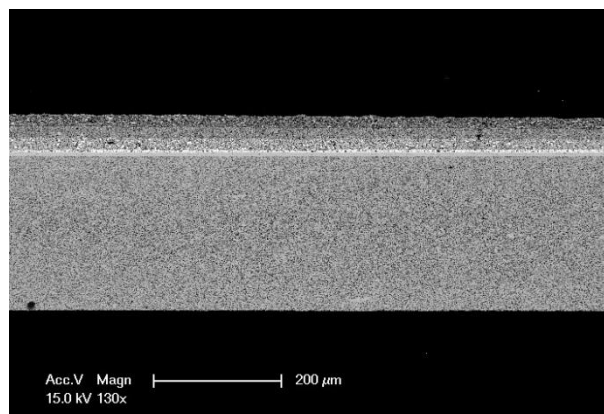


Figure II.2: Micrographie MEB d'une coupe polie d'une cellule Cell2 observée en mode électrons rétro-diffusés.

Le deuxième type de cellule étudié est composé d'un cermet support en Ni-YSZ de microstructure fine et homogène sur la totalité de son épaisseur de 250 μm . La porosité du cermet est estimée à 25 %. L'électrolyte est composé de 8YSZ dense et mesure 6,5 μm d'épaisseur. Une couche intermédiaire de GDC de 4 μm est également présente. L'anode est quant à elle composée de trois couches superposées : 15 μm d'un composite $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -GDC, 15 μm de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ et 20 μm de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$. La dernière couche de LSC assure ici la fonction de collecteur de courant. L'anode de cette cellule semble poreuse à 34 %. La notation Cell2 sera employée par la suite pour ce second type d'échantillon.

2. Description du banc de test TEDHY

Le banc de test TEDHY est une installation originale permettant la réalisation d'essais sous pression en SOEC et SOFC en présence de vapeur d'eau et de différents gaz (carbonés ou non). Ce banc a été développé pendant plus de trois ans préalablement au début de cette thèse afin d'étudier des monocellules céramiques entre 1 et 30 bar.

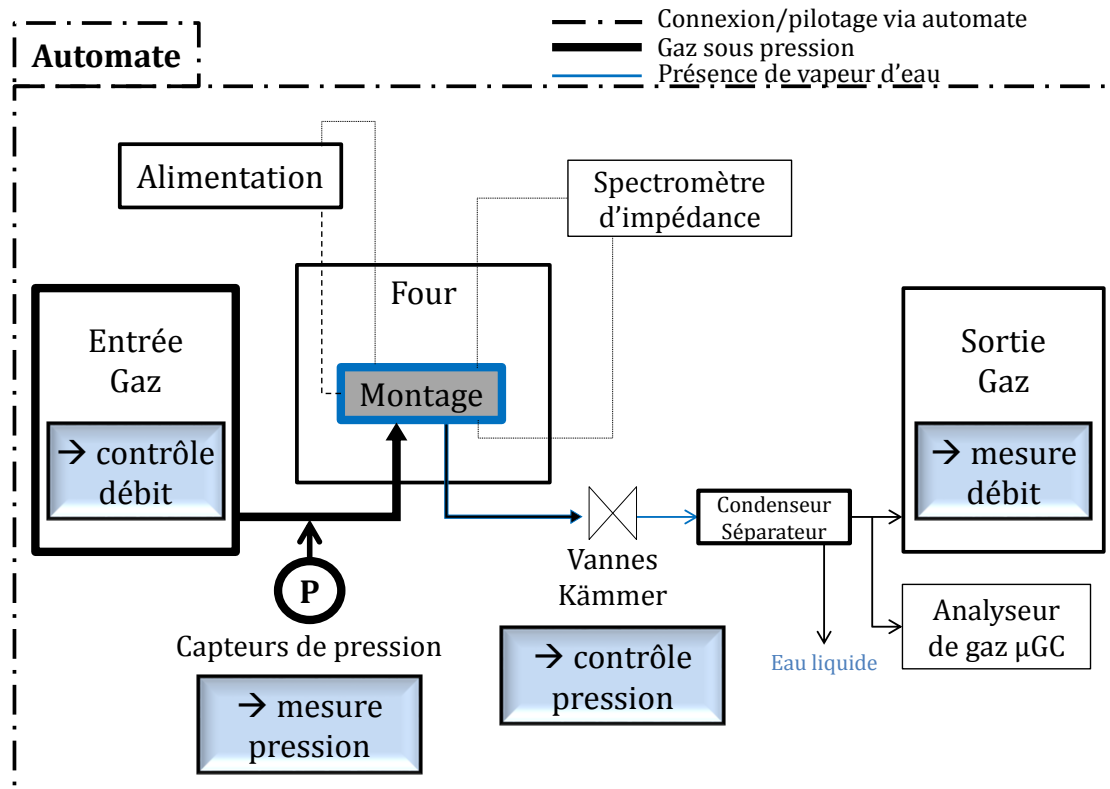


Figure II.3: Schéma général du banc d'essai TEDHY.

Contrairement aux installations décrites au chapitre précédent, celle-ci présente une conception, sans enceinte, pour pouvoir travailler en pression. C'est une approche différente des autres tests de ce type (Momma et al., 2013; O'Brien et al., 2012; Sun et al., 2015; Wu et al., 2014). En effet, s'affranchir d'une enceinte de type autoclave permettait de réduire les risques liés à la sécurité d'un important volume de gaz réactifs sous pression dans un laboratoire. Cette installation, schématisée Figure II.3, est présentée en détails ci-après.

2.1. Architecture de l'empilement

Le montage support métallique représente le cœur de la technologie haute température étudiée dans cette thèse. Il est composé principalement de deux interconnecteurs métalliques placés de part et d'autre d'une seule cellule électrochimique. Bien que la cellule soit le lieu des réactions électrochimiques, les interconnecteurs ont également une grande importance car ils doivent assurer une bonne distribution des gaz sur la cellule et apporter/collecter le courant électrique sur chacune des électrodes. Le bon fonctionnement de ce type de montage requiert quatre conditions essentielles pour l'interconnecteur et le système d'étanchéité :

- l'isolation électrique des deux interconnecteurs (l'un par rapport à l'autre) pour ne pas court-circuiter la cellule,
- une surface de contact électrique suffisante entre cellule et interconnecteur maintenue par un serrage mécanique adapté. L'objectif est bien entendu de minimiser la résistance de contact sans pour autant endommager la cellule céramique par un serrage trop important,
- l'étanchéité entre les deux compartiments anodique – O_2 et cathodique – H_2O/CO_2 pour empêcher la recombinaison des gaz produits entraînant une baisse de rendement. De plus, il faut éviter tout risque de points chauds qui pourraient endommager l'électrolyseur.
- une bonne distribution des gaz sur l'ensemble de la cellule sous peine de pertes de rendement, d'inhomogénéités de composition, de pression et de température, susceptibles d'engendrer des dégradations irréversibles de la cellule.

Pour comprendre la configuration du montage métallique développé pour l'étude de la pression dans le cadre du banc TEDHY, il est d'abord nécessaire de détailler un montage métallique « classique » incluant les éléments typiques utilisés pour répondre aux contraintes listées ci-dessus à pression atmosphérique. Ce montage est présenté schématiquement en coupe Figure II.4.

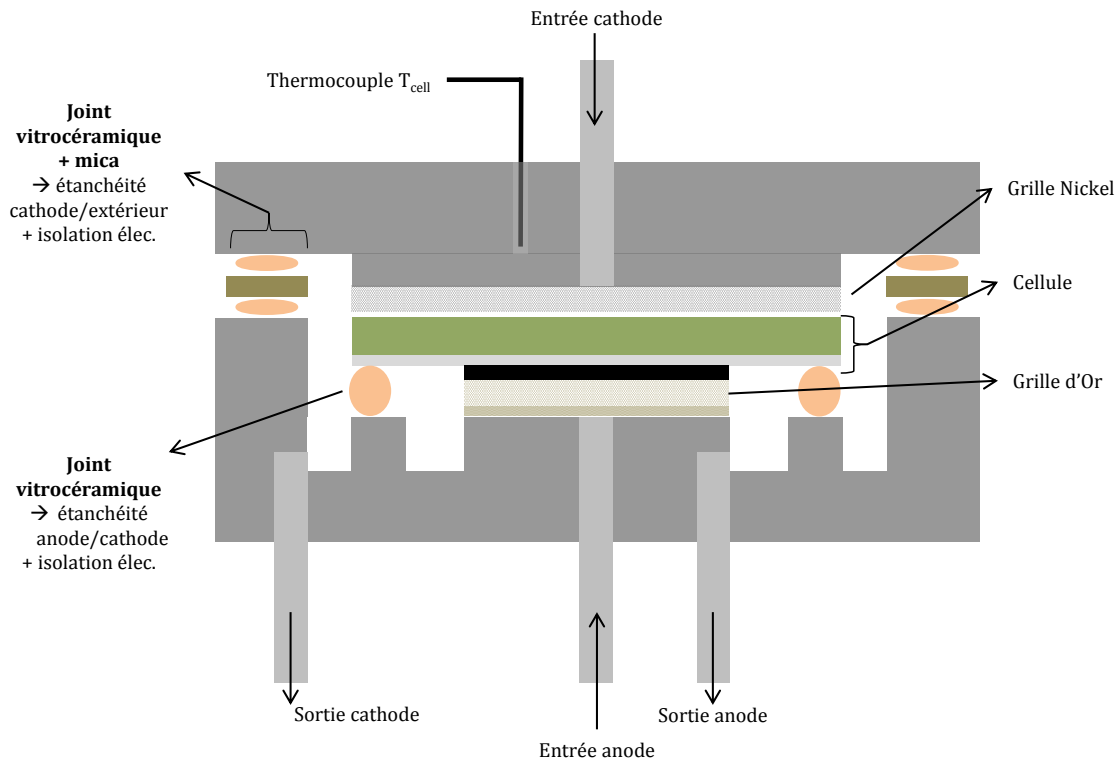


Figure II.4: schéma d'une vue en coupe d'un montage métallique « classique » pour l'étude d'une monocellule circulaire.

La surface de contact suffisante entre la cellule et l'interconnecteur est assurée par l'utilisation d'une grille métallique entre les deux éléments combinée à un serrage adéquat au moment du montage. De plus, la plasticité des métaux des grilles aide à compenser les défauts de planéité ainsi que le bon écrasement des autres éléments présents au sein du montage métallique, notamment les étanchéités. La bonne distribution des gaz est quant à elle garantie par la combinaison de l'alimentation par le centre et la récupération sur le pourtour de la cellule assurant une distribution radiale des gaz à travers les grilles. Enfin, l'étanchéité des différentes chambres est le point le plus délicat à contrôler, et ce, même à pression atmosphérique. La solution technique retenue par le plus grand nombre de laboratoires de recherche aujourd'hui, que nous avons également mis en œuvre est l'emploi d'un joint vitrocéramique. Placé entre l'électrolyte et l'interconnecteur, sur la zone laissée libre par l'emploi d'une électrode à O_2 plus petite, il empêche le contact entre les gaz des chambres anodique et cathodique. Si cette solution offre des avantages indéniables d'accommodation des déformations mécaniques et d'isolation électrique, elle présente l'inconvénient majeur de ne résister qu'à de faibles différences de pression, de l'ordre de quelques centaines de millibars. Enfin, un deuxième joint vitrocéramique combiné à du mica est présent au sein du montage. Il a pour double rôle d'assurer l'étanchéité entre la chambre cathodique et

l'extérieur (atmosphère du four) mais aussi l'isolation électrique entre les interconnecteurs (assurée principalement par l'emploi du mica).

Comme évoqué en introduction de cette partie, contrairement aux bancs présentés dans la littérature, le design développé au laboratoire pour travailler en pression n'est pas basé sur une enceinte sous pression dans laquelle est placé le montage métallique. Le différentiel de pression entre la zone active et la pression atmosphérique est directement géré dans l'empilement. La conception du montage s'appuie donc sur le principe d'une garde hydraulique combinée à un joint métal/zircone. Placée au sein même des interconnecteurs, cette troisième chambre en pression permet d'équilibrer les pressions présentes de part et d'autre des joints vitrocéramiques. Le différentiel de pression avec l'environnement extérieur à pression atmosphérique est donc supporté par le joint métal/zircone prévu à cet effet.

Le fonctionnement du montage métallique sous pression reprend bien évidemment les contraintes évoquées jusqu'à présent mais en impose de nouvelles :

- tenue mécanique du montage à la pression due au choix d'employer une garde hydraulique et non une enceinte pressurisée,
- étanchéité des joints vitrocéramiques conservée,
- distribution radiale des gaz sur toute la cellule malgré la présence pour chaque compartiment d'électrode d'une seule entrée et d'une seule sortie,
- tuyauteries raccordées à la masse électrique car ils ne peuvent pas être connectés à des raccords isolants (i.e. non métalliques) pour garantir leur tenue en pression.

Une vue en coupe du montage métallique pression est représentée Figure II.5. Une vue éclatée est également présentée sur la Figure II.6 (brevet n°FR1462699). Les interconnecteurs sont à base d'acier inoxydable ferritique non protégé (Crofer APU22®). L'interconnecteur côté air, situé en position inférieure, est relié à tous les tubes de gaz ainsi qu'à la masse de l'installation. L'interconnecteur H₂, en position supérieure, doit être isolé électriquement du reste du montage. Il ne porte donc aucun tube de gaz. L'alimentation de la cathode en réactifs se fait via une clarinette d'alimentation de l'interconnecteur inférieur vers l'interconnecteur supérieur. Chaque interconnecteur est équipé d'un thermocouple permettant de connaître au

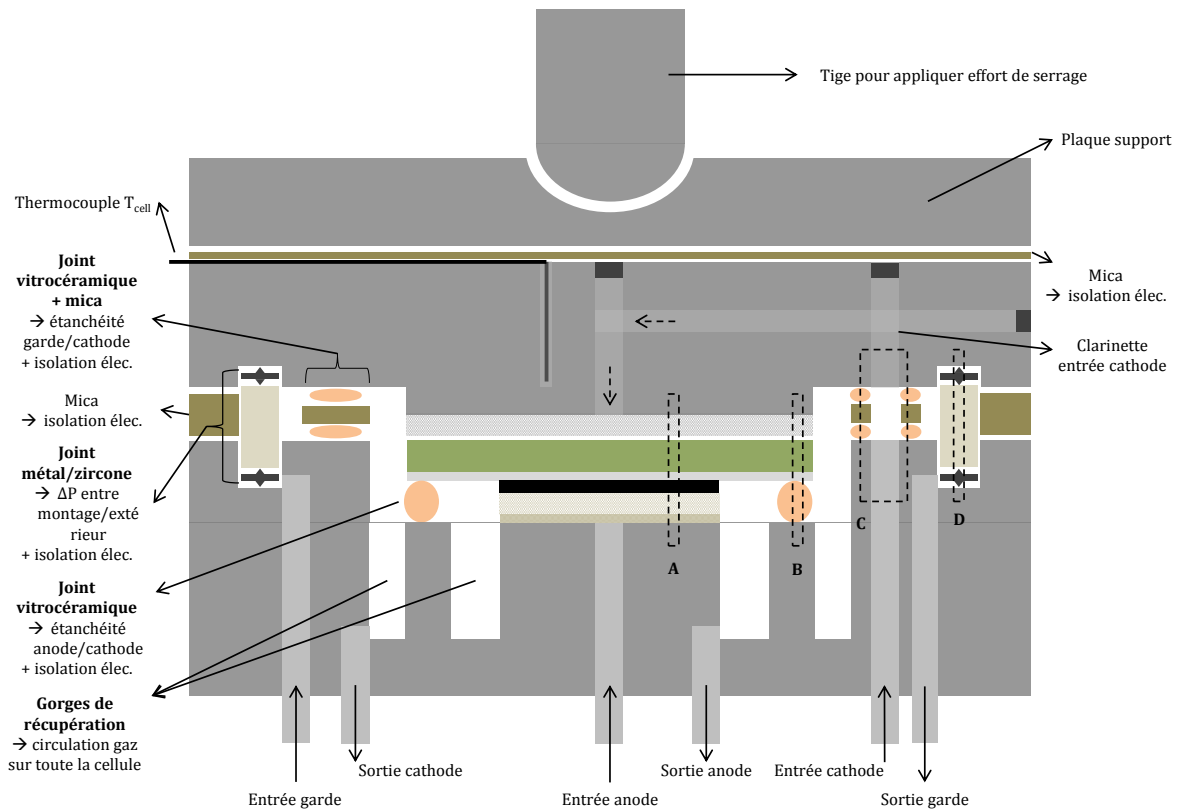


Figure II.5: Schéma d'une vue en coupe du montage métallique dédié au fonctionnement en pression. Les rectangles associés aux lettres A, B, C et D correspondent aux zones des contacts nécessaires entre les différents éléments.

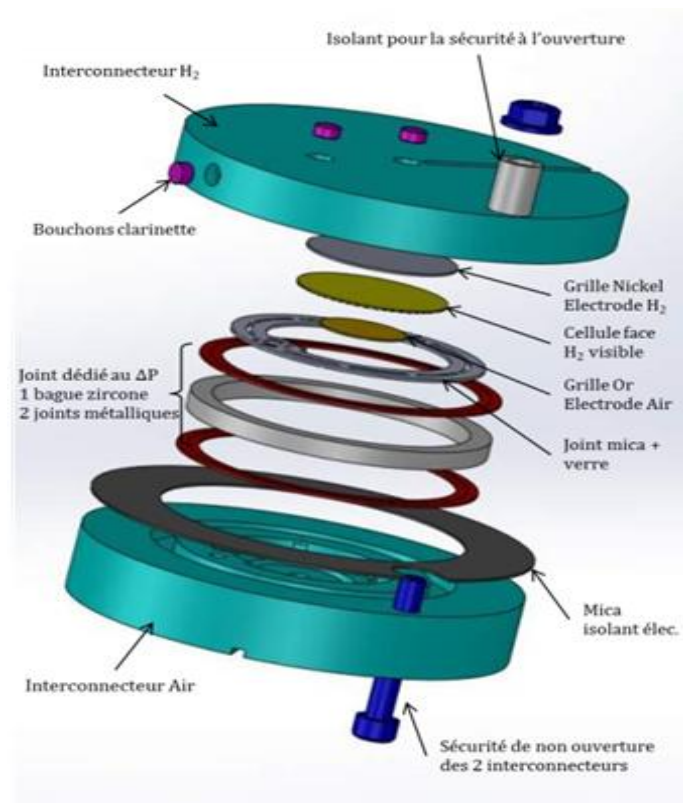


Figure II.6: Vue éclatée en 3D du montage métallique pression.

mieux la température de la cellule. En plus des éléments classiques (cellule, grilles métalliques, joint vitrocéramique entre chambre anodique et cathodique), ce système comprend les adaptations spécifiques nécessaires au fonctionnement sous pression. Le joint métal/zircone est composé d'une bague céramique en zircone enserrée entre deux joints métalliques (fournis par la société Technetics dans le cadre du projet ANR Aphrodite). Il est placé dans la gorge périphérique de la garde hydraulique. En serrant le dispositif par un effort de compression, les joints métalliques s'écrasent sur la bague en zircone et assurent l'étanchéité entre le montage métallique à une pression jusqu'à 30 bar et l'extérieur à pression atmosphérique. L'emploi de la bague en zircone permet d'éviter un court-circuit entre les interconnecteurs. L'équilibre du différentiel de pression sur le joint vitrocéramique/mica entre la chambre cathodique et la garde hydraulique est assuré par la circulation d'un gaz neutre (ou de l'air) dans cette garde. Enfin, la bonne circulation des gaz sur l'ensemble de la surface de chacune des électrodes est facilitée par l'ajout de gorges au fond desquelles les gaz sont récupérés. En effet, des calculs préliminaires ont montré qu'en ayant une unique entrée et une unique sortie sur une géométrie axisymétrique, la pression favorisait une circulation directe du gaz de l'entrée au centre de la cellule vers le point de sortie. En d'autres termes, lors d'un fonctionnement en pression du banc, une zone de la cellule risque d'être sous-alimentée en gaz. Pour éviter ce problème une gorge usinée dans l'interconnecteur a été ajoutée sur le pourtour de la cellule. Elle garantit une pression quasi identique sur le pourtour de la cellule, qui conduit à un écoulement radial et homogène sur les électrodes.

La véritable complexité du système repose sur la garantie des contacts simultanés entre les différentes zones identifiées de A à D sur la Figure II.5 mais aussi la gestion de la répartition des forces de serrage sur ces différents points de contact. Quatre zones de contact sont indispensables :

- A : pour le bon contact électrique (et la bonne distribution des gaz),
- B : pour l'étanchéité anode/cathode,
- C : pour l'étanchéité cathode/garde (ainsi que pour la clarinette d'amenée de réactifs à la cathode par rapport à la chambre cathodique et à la garde),
- D : pour la tenue de la pression garde/extérieur.

Tandis que les zones A, B et C n'ont pas besoin d'un fort serrage (tous les éléments doivent seulement bien être en « contact »), la zone D nécessite de recevoir une charge gravitaire suffisante pour contrebalancer la pression et garantir l'étanchéité sous pression. La force de serrage est appliquée sur tout le montage à l'aide d'une tige venant appuyer au centre de la

face supérieure de l'interconnecteur cathodique, reliée à un bras de levier. Cette force est fixée à 10 N/mm de joint métallique. Cette force de serrage représente une charge de 225 kg à pression atmosphérique et monte jusqu'à 576 kg lors d'un fonctionnement à 10 bar. De manière pratique, des masses sont ajoutées sur le bras au fur et à mesure de la montée en pression pour maintenir une valeur de serrage constante.

Par ailleurs, la hauteur fixée par la zone de contact D (c'est-à-dire par l'assemblage joints métal/zircone/métal) impose l'espacement entre les deux interconnecteurs et donc la chaîne de côtes pour le serrage de la cellule munie de ses grilles. Des mesures de résistance du montage une fois en température permettent de garantir une surface de contact électrique maximale mais il est difficile de savoir si la cellule est trop écrasée (ce qui peut être source de dégradation des performances).

2.2. Système de gestion des gaz

Le banc de test précédemment décrit ayant été développé pour fonctionner jusqu'à 30 bar, tout le système de gestion des gaz a dû être revu par rapport à un banc classique. En effet, les éléments utilisés le long des lignes de gaz pour un fonctionnement à faible pression tels que les débitmètres, les capteurs de pression, les soupapes de sécurité, les clapets anti-retour ou encore les raccords et soudures n'étaient ni étalonnés ni garantis pour les gammes de pressions visées. Les tuyaux dans lesquels circulent les gaz n'ont également pas la même composition en fonction de la pression et la température auxquelles ils sont soumis. L'ensemble du matériel qui équipe le banc TEDHY prend donc en compte ce critère.

La vapeur d'eau envoyée sur la cellule côté cathode, n'est pas générée de façon classique, c'est-à-dire en évaporant de l'eau liquide, ni en faisant buller de l' H_2 dans de l'eau liquide. Plusieurs raisons nous ont contraints à éviter ces techniques :

- la surface des cellules étudiées ($3,14 \text{ cm}^2$) implique de très faibles débits ($< 10 \text{ NL.h}^{-1}$): les générateurs de vapeur présents sur le marché au moment de la conception du banc ne fonctionnaient que pour des gammes de débit plus élevées,
- une ligne de gaz remplie de vapeur doit être maintenue chauffée pour que des problèmes de condensation n'interviennent pas. Or, la pression augmente la température d'évaporation de l'eau qui passe de 100 °C à pression atmosphérique à 230 °C à 30 bar impliquant un traçage des lignes à 300 °C environ. À cette température, il n'est pas possible d'équiper les lignes d'instrumentation comme les capteurs de pression,

- l'utilisation d'un bulleur permet difficilement d'obtenir un ratio de H_2O/H_2 supérieur à 80/20 à 1 bar alors que nous souhaitons travailler à de plus forts taux de vapeur. Enfin, l'éventuel bulleur constituerait un important volume sous pression, présentant un risque vis-à-vis de la sécurité sous pression non négligeable.

Une autre solution a donc été mise en œuvre pour former la vapeur d'eau sous pression directement en zone chaude, au plus près du montage, afin de limiter le risque de condensation. La technique utilisée est basée sur le principe de combustion de l' H_2 avec l' O_2 . La réaction est réalisée dans une chambre de combustion conçue par le LPH (n° brevet FR 16 59876). Comme le présente la Figure II.7, cet espace est constitué d'une cavité en alumine prisonnière d'une enceinte métallique épaisse capable de tenir la pression. L'hydrogène et l'oxygène sont injectés en proportions stœchiométriques par le bas du dispositif et réagissent en son cœur pour former de la vapeur d'eau. Le doigt en alumine permet de protéger le reste de la chambre de la chaleur dégagée par cette combustion très exothermique ($T^{\circ}_{\text{flamme}} > 2500 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Afin de s'assurer que la réaction soit complète, une deuxième chambre remplie de grilles de platine est disposée en aval pour catalyser la réaction. De plus, des grilles de nickel sont placées dans cette seconde chambre afin de piéger les molécules d' O_2 restante par oxydation de ces grilles de nickel. En effet, la présence d'oxygène à la surface de la cathode pourrait entraîner une ré-oxydation du cermet qui serait très dommageable pour la cellule (Laurencin et al., 2012).

L'utilisation de la chambre de combustion a néanmoins entraîné des ajustements sur les ratios de gaz d'entrée envoyés sur la cellule. En effet, les deux entrées de la chambre de combustion doivent être à iso-débit. Il est donc nécessaire d'ajouter une troisième espèce sur la ligne d'oxygène pour obtenir le ratio H_2O/H_2 désiré. Pour avoir un rapport volumique de 90/10 en H_2O/H_2 , nous avons choisi d'ajouter l'espèce neutre N_2 obtenant ainsi un ratio final de 58,5/6,5/35 en $H_2O/H_2/N_2$ en entrée de cathode. Il est à noter que l'ajout de ce gaz neutre peut jouer un rôle sur les performances électrochimiques en exacerbant les phénomènes de limitation de la diffusion des espèces actives. Ces phénomènes pourront toutefois être bien pris en compte lors des études par simulations présentées dans ce manuscrit. Dans le cas de la co-électrolyse, les lignes de gaz ont été mises en place de façon à ce que le dioxyde de carbone soit utilisé pour assurer l'iso-débit en entrée de chambre de combustion et ainsi s'affranchir d'une dilution par l'azote. La composition volumique principale étudiée dans ce mode a donc été : 58,5/6,5/35 en $H_2O/H_2/CO_2$.

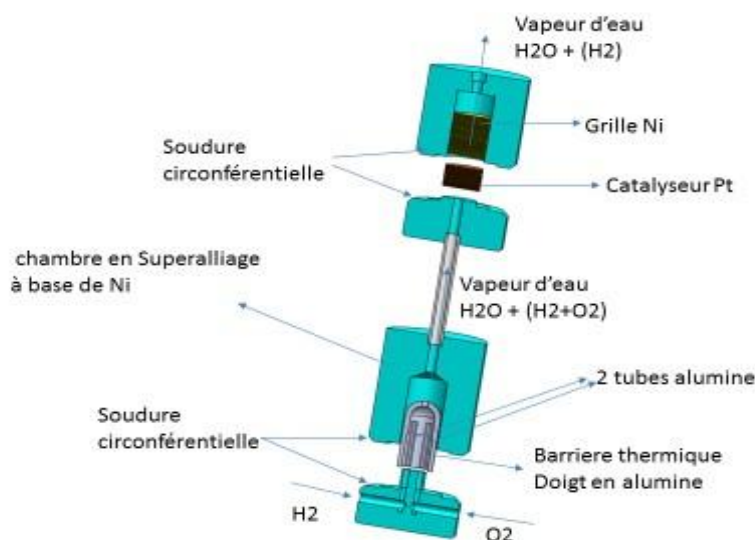


Figure II.7: Schéma de la chambre combustion utilisée pour former l'eau envoyée à la cathode (n° brevet FR 16 59876).

Par précaution, pour éviter tout point froid sur la ligne de gaz, qui provoquerait des « bouffées » de vapeur détectables ensuite sur les courbes de performances électriques, des cordons chauffants ont été placés autour des tubes d'entrée et sortie des gaz, au plus près du four. La Figure II.3 montre les zones dans lesquelles il y a de la vapeur d'eau et les possibilités d'instrumentation que cette solution a permis de mettre en place.

Finalement, la récupération des gaz de sortie a également été adaptée sur le banc TEDHY. En sortie de cathode, une fois les gaz détendus à pression atmosphérique (cf. § 2.4 *Gestion de la pression* ci-après), ils circulent au travers d'un condenseur pour séparer la vapeur d'eau restante des autres espèces gazeuses comme le montre la Figure II.8 – B. L'utilisation d'un purgeur automatique connecté en aval permet la récupération de chacune des phases. Le débit de gaz sec peut être quantifié à l'aide d'un débitmètre spécifique et étalonné et les différentes espèces qui le composent telles que l' H_2 , CO, CO_2 , CH_4 ou N_2 peuvent ainsi être analysées puis finalement envoyées aux événements pour des questions de sécurité. Les sorties des chambres anodiques et de la garde sont quant à elles renvoyées dans le four pour brûler d'éventuelles traces d' H_2 ou CO en cas de fuite.

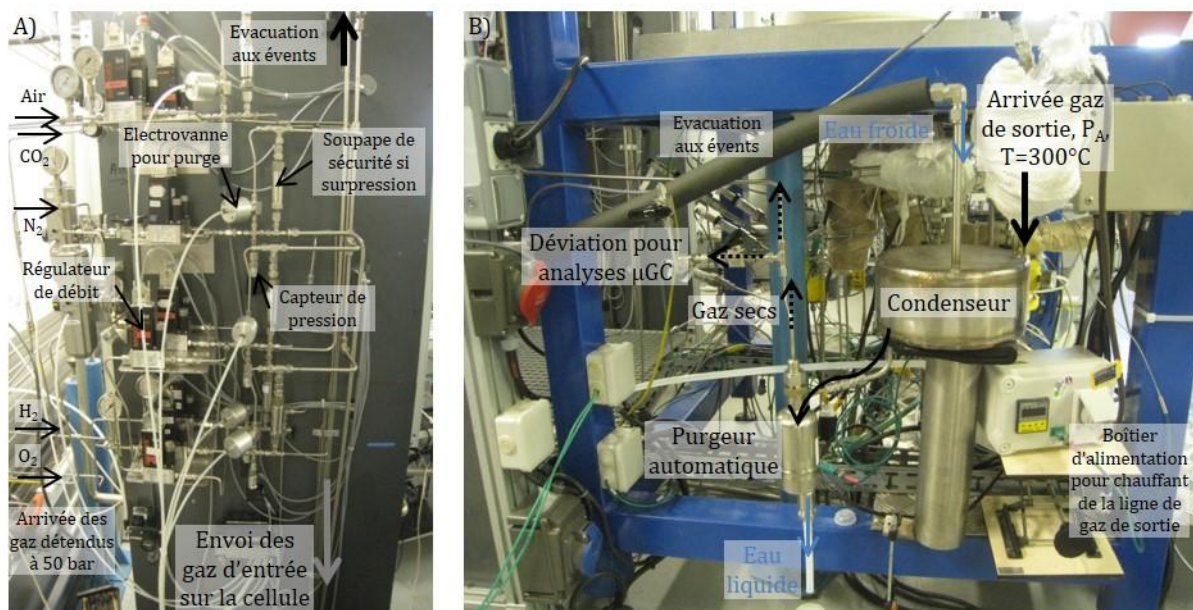


Figure II.8: Photographies légendées A) du panneau d'entrée des gaz. Les éléments régulateur de débit, électrovanne, soupape, capteur de pression sont présents sur chacune des lignes de gaz. B) du système condenseur/purgeur sur la ligne des gaz de sortie de la chambre cathodique.

2.3. Alimentation électrique et contrôle du banc de test

Afin d'alimenter la cellule en courant électrique continu, une alimentation réversible KIKUSUI PBZ20-20 est connectée au banc d'essai par l'intermédiaire de fils de nickel soudés directement sur les interconnecteurs métalliques. Cette alimentation ainsi que tous les autres éléments (débitmètres, électrovannes, résistances chauffantes, etc..) du banc sont contrôlés par un automate de la marque Rockwell combiné à un logiciel de supervision RSVIEW pour le pilotage, collectage et archivage des données.

Toutes les procédures de sécurité sont également définies et contrôlées via la supervision en rentrant des valeurs seuils pour la pression, température ou tension déclenchant des électrovannes pour évacuer les gaz aux événements ou encore arrêter l'alimentation électrique des résistances chauffantes en cas d'emballement thermique.

2.4. Gestion de la pression

Dans la partie précédente, nous avons vu de quelle façon le montage métallique avait été modifié pour pouvoir supporter un fonctionnement avec des gaz sous pression. Cela n'explique toutefois pas comment le système peut être maintenu sous pression en ayant à la fois une circulation permanente des gaz afin d'apporter et d'évacuer en continu les espèces réactives et produites ; et également en ayant les sorties reliées à la pression atmosphérique via les événements. Deux techniques principales existent pour réguler la pression:

- modifier le débit d'entrée des gaz pour monter en pression grâce aux pertes de charge internes au montage,
- modifier directement les pertes de charge en aval pour conserver le paramètre débit fixé.

Pour garantir le taux d'utilisation, cette deuxième solution a été retenue en plaçant en aval de l'empilement, hors de la zone chaude (i.e. four à 800 °C) sur chacune des trois sorties, des vannes pneumatiques dimensionnées pour résister à un différentiel maximal de pression de 30 bar (n° brevet FR 15 59504). Comme la détente des gaz et de la vapeur sous pression est réalisée dans ces vannes, elles sont maintenues à 300 °C pour éviter toute condensation d'eau. Les débits d'entrée pouvant toujours être réglés librement, cela permet de travailler à plusieurs débits pour une même pression. Ces vannes KÄMMER présentées Figure II.9 sont pilotées automatiquement en fonction de trois consignes fixées sur la supervision :

- la pression totale du système mesurée à la cathode en amont de l'empilement,
- la différence de pression entre la cathode et l'anode (subie par la cellule et le joint vitrocéramique de la zone B de la Figure II.5) ΔP_2 ,
- la différence de pression entre la cathode et la chambre pression (subie par le joint vitrocéramique de la zone C de la Figure II.5) ΔP_1 .

Les joints vitrocéramiques ne pouvant supporter que quelques centaines de millibars de différentiel de pression, les valeurs de ΔP_1 et ΔP_2 ont été fixées à 30 mbar.



Figure II.9: Photographie des vannes Kämmer utilisées pour détendre les gaz de sortie. Une vanne est présente sur chaque sortie de chambre du montage métallique pression. Les cordons blancs servent à les maintenir en température pour éviter toute condensation de vapeur.

Il est important de noter que le dimensionnement de ces vannes pour 30 bar ne permet pas de travailler à de faibles pressions. La pression minimale de travail est de 3 bar. Il est donc impossible de réaliser des essais à pression atmosphérique. Pour rendre cela possible, un by-pass équipé d'une vanne manuelle a été installé sur chacune des vannes KÄMMER pour permettre aux gaz de circuler sans subir la perte de charge minimale imposée par les vannes ouvertes à 100 %.

3. Protocole de mesures des essais

3.1. Protocole de démarrage des essais

Une fois la cellule et tous les éléments présents dans l'empilement mis en place, la « cloche » jaune, dont les parois sont tapissées d'isolant thermique et de résistances électriques, est placée pour fermer le montage. Le bras de levier employé pour assurer le serrage des différents joints et le contact grilles/électrodes est installé à froid, chargé des trois masses de 20 kg correspondant à une force de 10 N.mm^{-1} de joint métallique. Les by-pass de chacune des vannes Kämmer sont alors ouverts. La Figure II.10 montre une photographie du banc prêt à être mis en fonctionnement.



Figure II.10: Photographie du banc TEDHY prêt à être mis en chauffe.

Dans un premier temps, la cellule est chauffée jusqu'à 800 °C avec une vitesse de montée en température de 1 °C.min⁻¹. Toutes les chambres de l'empilement sont alimentées en azote durant la montée en température du système. Après le cycle de formation des joints vitrocéramiques, la température est maintenue à 800 °C.

La réduction du cermet est ensuite effectuée pas à pas. En effet, le cermet des cellules étudiées est sous forme NiO-YSZ à l'état initial. Il faut donc réduire l'oxyde de nickel pour obtenir la forme Ni-YSZ nécessaire au bon fonctionnement des cellules. Pour cela, de l'air est envoyé à l'anode pendant que la cathode est alimentée avec un mélange N₂/H₂ sec où la part d'hydrogène est augmentée graduellement jusqu'à l'envoi d'hydrogène pur et l'obtention d'une valeur stable pour la tension de circuit ouvert (*OCV* – Open Circuit Voltage). L'évolution des débits d'H₂ et N₂ ainsi que l'*OCV* associé mesuré sont présentés sur la Figure II.11. Cette phase du protocole permet également de tester les étanchéités de chacune des chambres du montage. L'*OCV* qui dépend des pressions partielles de part et d'autre de la cellule est très sensible sous 100 % H₂ à la moindre présence d'H₂O ou d'O₂, synonyme de fuites. Les mesures à pression atmosphérique peuvent alors commencer à être réalisées.

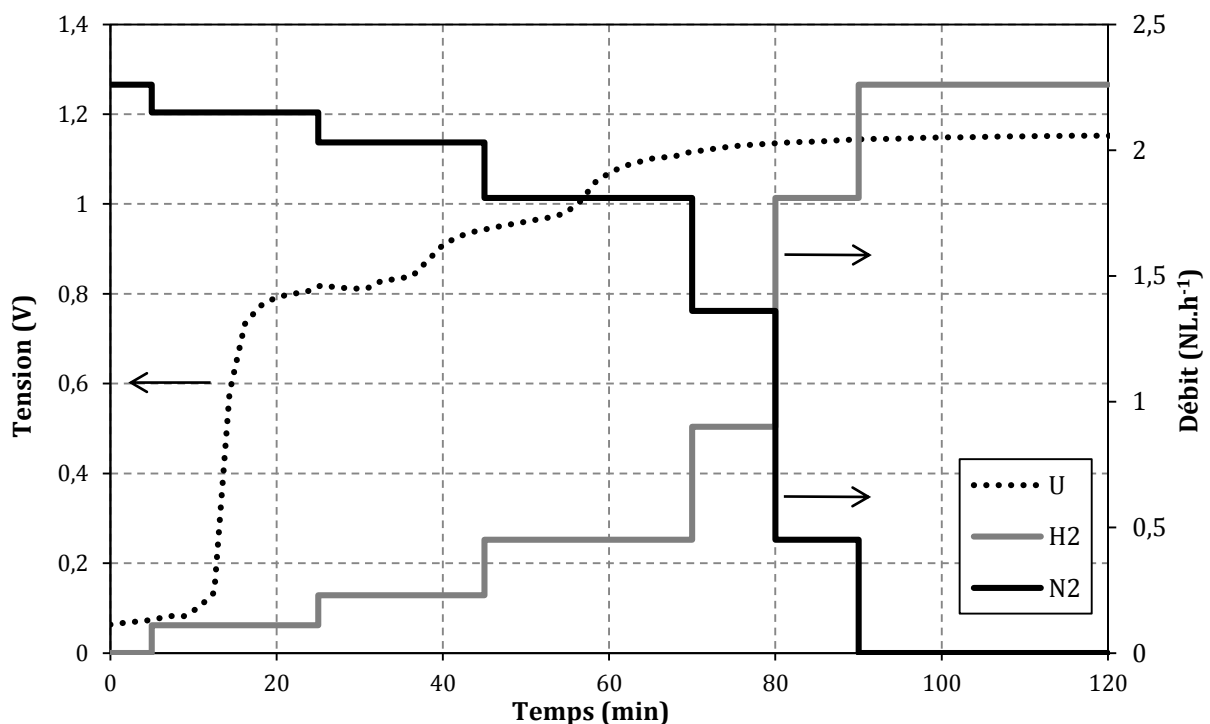


Figure II.11 : Évolution de l'*OCV* pendant la réduction du cermet d'une Cell2 à 800°C.

3.2. Protocole de montée en pression

La montée en pression s'effectue sous air à l'anode et avec un mélange de 50/50 vol.% de H_2/N_2 à la cathode pour ne pas produire d' H_2O dans la chambre de combustion dans cette phase transitoire. L'azote est envoyé dans la ligne d'oxygène de la chambre de combustion par sécurité. De l'azote est envoyé dans la garde pression. Les by-pass des vannes Kämmer sont alors fermés. Une rampe de pression de $0,2 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$ est imposée ainsi que les consignes de différentiel de pression entre les chambres ΔP_1 et ΔP_2 fixées à 30 mbar. Pour respecter les consignes de pression, l'automate adapte l'ouverture de chacune des vannes pour réguler la perte de charge nécessaire. L'automate a également la possibilité d'adapter le débit à l'anode et dans la garde pression. Il ne peut néanmoins en aucun cas modifier celui de la cathode pour ne pas changer le taux de conversion des réactifs envoyés. Au fur et à mesure de la montée en pression, les masses sont ajoutées manuellement sur le bras de levier pour compenser l'effet de fond dû à la pression et maintenir le serrage des joints métalliques de $10 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ à $15 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ au maximum. À titre indicatif, 576 kg sont appliqués sur le montage pour maintenir une pression de 10 bar.

Une fois la pression désirée atteinte et stabilisée, d'autres gaz que le mélange de 50/50 vol.% de H_2/N_2 peuvent être envoyés sur la cathode. Les faibles débits auxquels nous travaillons ($18,46 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) impliquent, par exemple, une attente d'environ 15 minutes à 10 bar après changement de consigne pour observer, grâce à la mesure d'*OCV*, l'arrivée d'une nouvelle composition de gaz sur la cellule électrochimique.

La descente en pression s'effectue également à une vitesse de $0,2 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$ en enlevant au fur et à mesure les masses du bras de levier.

3.3. Outils de caractérisation des performances

(i) Courbes de polarisation

Les performances électrochimiques ont été étudiées par des mesures en 4 fils en mode galvanostatique à l'aide de l'alimentation KIKUSUI PBZ20-20 contrôlée via l'automate. Les courbes de polarisation ont été tracées avec une vitesse de balayage de $2 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$. Il a été vérifié que la vitesse de rampe choisie n'avait pas d'impact sur les mesures réalisées par l'obtention de courbes identiques à $1 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$ en électrolyse et co-électrolyse.

(ii) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de SIE ont été réalisées en 4 fils avec un Autolab PGSTAT302F flottant de la marque Metrohm. Notre montage ayant une électrode reliée à la masse, l'emploi d'un appareil

non flottant n'était pas possible. De plus, cette contrainte a rendu impossible l'utilisation d'un booster de courant. Les mesures sous courant ont donc été réalisées jusqu'à 1 A. Les réglages suivant ont été appliqués : balayage en fréquence de 10^6 Hz à 10^{-2} Hz avec 10 points par décade avec une distribution logarithmique des points de mesure et une amplitude de 50 mA.

(iii) Analyses des gaz de sortie

La composition des gaz en sortie de cathode a été déterminée par l'utilisation d'un appareil de micro-chromatographie gaz (μ GC) R-3000 de la marque SRA. Il est équipé d'un détecteur à conductivité thermique et de deux colonnes de séparation. La première colonne (10m-MS5A balayée par de l'argon) permet l'identification de l' H_2 , O_2 , N_2 , CO et CH_4 , alors que la seconde (8m-ParaplotU balayée par de l'hélium) permet la détection du CO_2 . Les pourcentages obtenus sont molaires.

Ces analyses ont été effectuées en sortie de montage, à pression atmosphérique, en aval des vannes maintenant la pression dans le système. De plus, pour éviter la condensation de l'eau dans les colonnes entraînant une dégradation de celles-ci, le prélèvement des gaz a été réalisé après condensation et séparation de l'eau avec la phase gazeuse, c'est-à-dire sur gaz secs.

Un étalonnage du chromatographe a été fait, pour définir des droites d'étalonnage dans la gamme des proportions prévues lors des essais futurs.

II. Résultats expérimentaux

1. Validation du banc de test

Pour valider les performances électrochimiques mesurées sur le banc TEDHY, des données d'essais réalisés sur d'autres bancs du laboratoire ont été analysées. Les Figure II.12 et Figure II.13 présentent les courbes de polarisation obtenues sur plusieurs bancs différents pour les cellules Cell1 et Cell2, testées à pression atmosphérique et dans des conditions de débit, de composition et de température identiques:

- le banc Coclyco2 : montage céramique pour monocellule circulaire,
- le banc Carmen : montage métallique pour monocellule circulaire,
- le banc Sophye : dédié à l'étude de cellules carrées de grande surface (100 cm^2) en configuration multi-cellules (stack) ou monocellule (SRU simple).
- le banc TEDHY présenté précédemment.

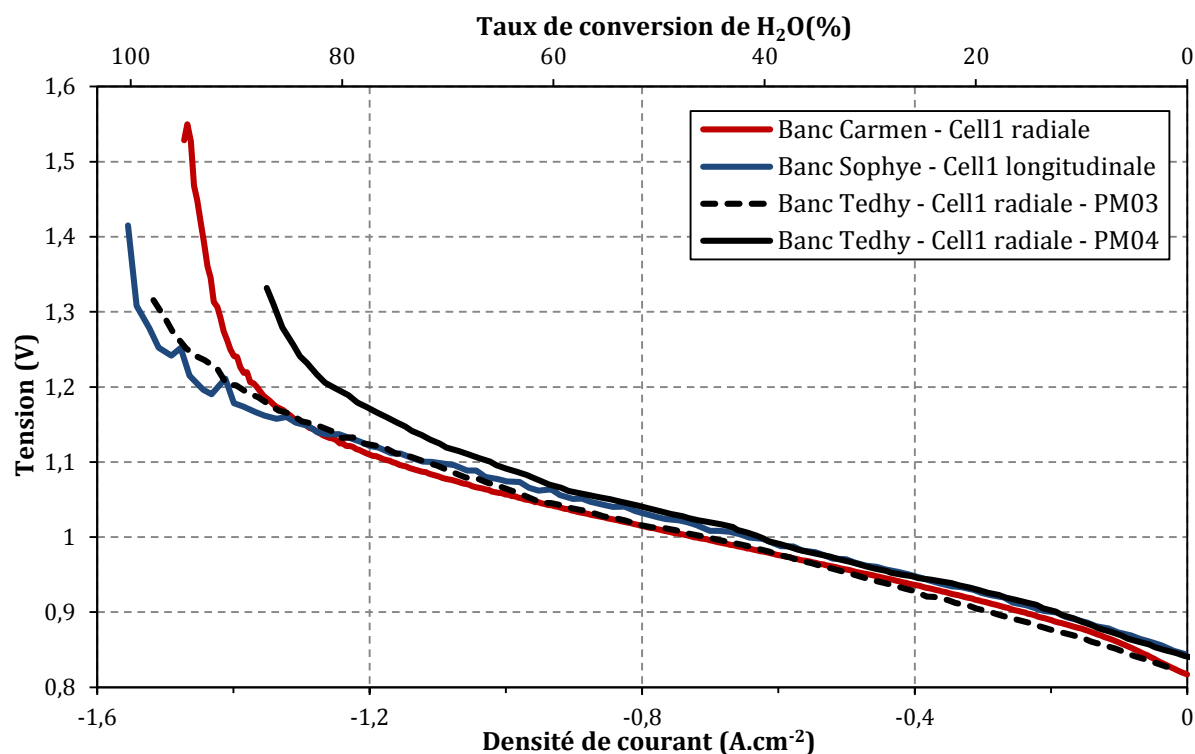


Figure II.12 : Courbes de polarisation expérimentales de plusieurs Cell1 sur différents bancs de test à 1 bar ($12 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à la cathode, $24 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

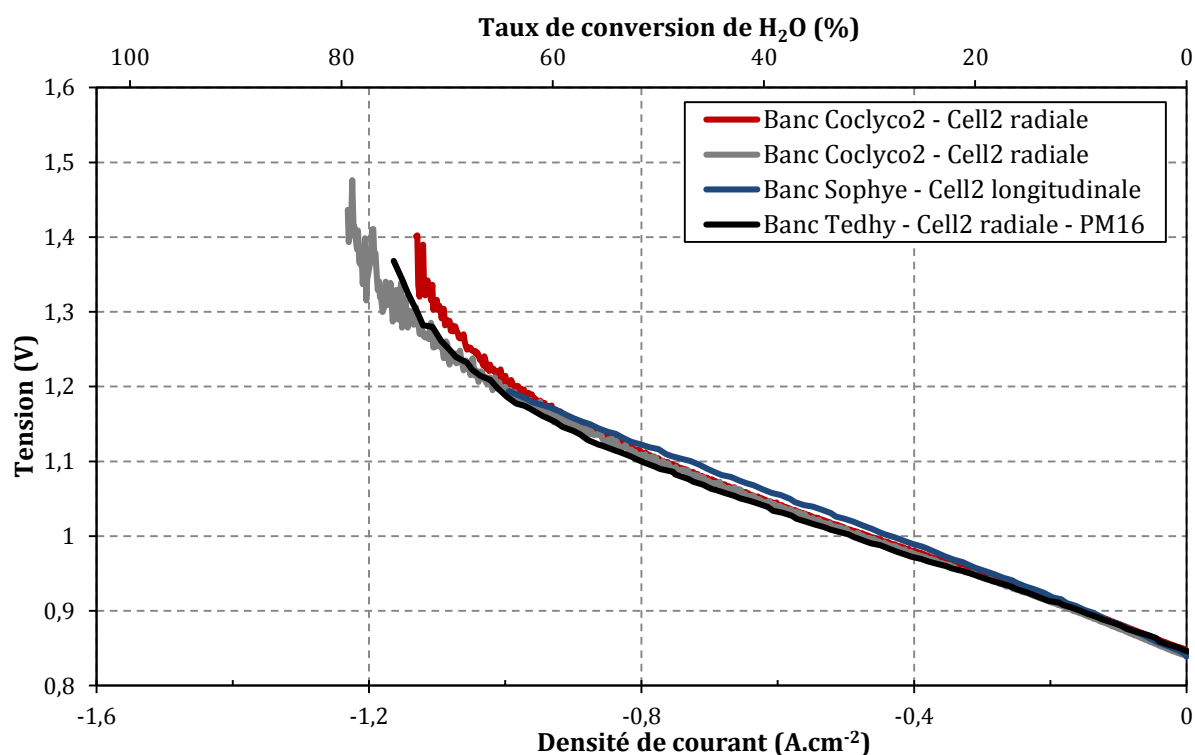


Figure II.13 : Courbes de polarisation expérimentales de plusieurs Cell2 sur différents bancs de test à 1 bar ($12 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à la cathode, $24 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Bien que les cellules n'aient pas la même géométrie et ne soient pas dans un environnement identique, les performances observées sont très similaires entre tous les bancs. Le banc TEDHY semble donc permettre de caractériser correctement les cellules électrochimiques sélectionnées.

La reproductibilité est également un paramètre important pour valider le banc d'essai. Dans le cas des cellules Cell1, les deux courbes obtenues sur le banc TEDHY pour les essais PM03 et PM04 sont très semblables. Le décalage observé peut être expliqué par une légère fuite entre les chambres anodiques et cathodiques qui implique une différence de tension observée même à courant nul autour de 12 mV.

Pour les courbes obtenues à partir de cellules Cell2, les courbes de polarisation à pression atmosphérique des différents essais étudiés ci-après sont présentées en Figure II.14 incluant l'essai PM16 exploité dans la Figure II.13. Ces courbes ont été obtenues dans les conditions expérimentales que nous qualifierons par la suite de référence pour l'électrolyse de l'eau: 18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² du mélange de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C et 1 bar. Ce débit cathodique a été fixé pour avoir 12 NmL.min⁻¹.cm⁻² du mélange de 90/10 vol.% H₂O/H₂ auquel l'azote est rajouté à cause des contraintes liées à la chambre de combustion. Parmi les cinq essais présents sur le graphique, quatre d'entre eux ont des courbes caractéristiques i-V semblables (PM16, PM17, PM21 et PM22). Ces courbes possèdent des valeurs quasi égales entre 0 et 0,6 A.cm⁻² puis au-delà, les valeurs des courants limites varient légèrement. À 1,3 V, les taux de conversion d'H₂O sont compris entre 60,6 % pour PM21 et 63,8 % pour PM22. La courbe issue de l'essai PM16, utilisé pour comparer les performances du banc TEDHY aux autres bancs du laboratoire, est incluse dans ce faisceau de courbes. Ceci permet de garantir une bonne fiabilité et reproductibilité des essais sur ce nouveau banc de test. Enfin, l'essai PM07 représenté sur ce graphique, présente de moins bonnes performances. Il s'agit de l'un des premiers essais réalisés avec une cellule Cell2.

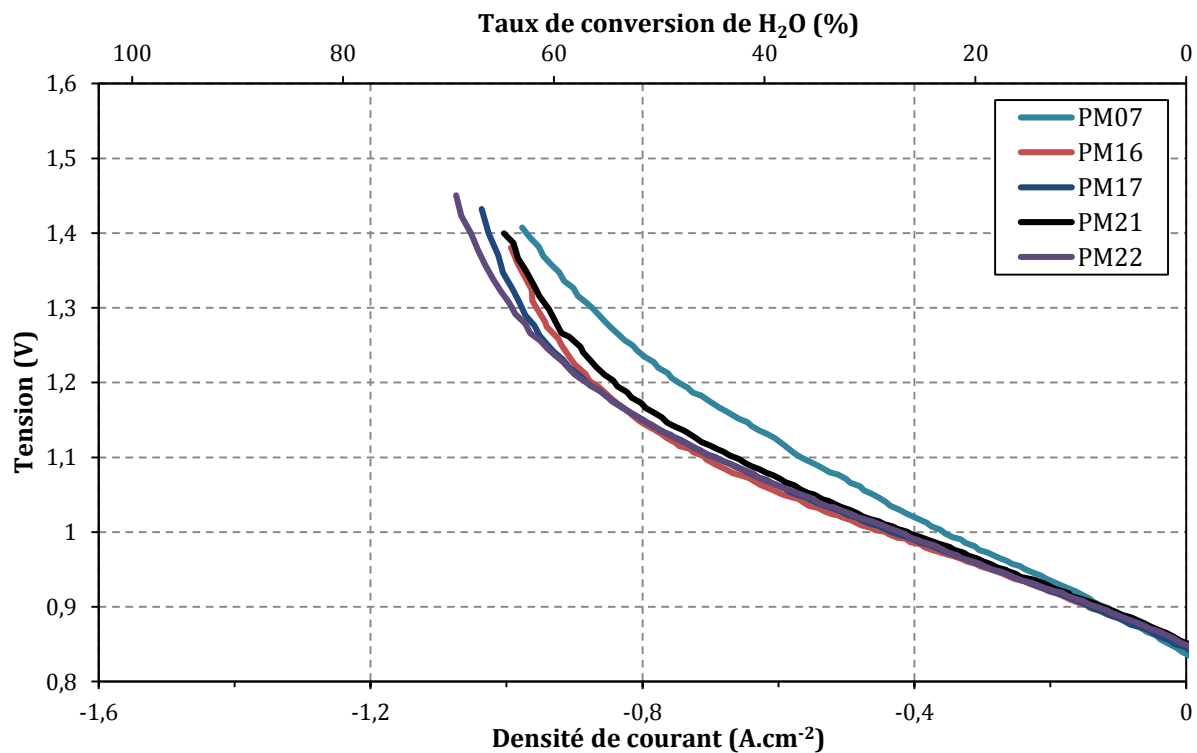


Figure II.14 : Courbes de polarisation expérimentales de plusieurs Cell2 à 1 bar ($18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Des mesures de SIE ont été effectuées sur plusieurs cellules de type 1 et 2. La Figure II.15 correspond à la représentation de Nyquist ainsi que l'évolution de l'opposé de la phase en fonction de la fréquence obtenus à l'OCV et sous courant pour l'essai PM22 (Cell2) dans les conditions de référence (identiques à celle de la Figure II.14). Quatre contributions principales peuvent a priori être considérées : entre 500 et 1000 Hz, entre 50 et 100 Hz, entre 1 et 10 Hz et finalement entre 0,1 et 1 Hz. Montinaro *et al.*, qui ont étudié des cellules similaires en mode SOFC et obtiennent des diagrammes semblables aux nôtres, ont identifiés que (Montinaro et al., 2014) :

- la contribution à haute fréquence était principalement relative au transfert de charge à l'électrode à H_2 ,
- la contribution entre 1 et 10 Hz pouvait être liée à la cinétique d'échange de surface de l'oxygène à l'anode ainsi qu'à la conversion des gaz,
- la contribution entre 0,1 et 1 Hz traduisait quant à elle la diffusion des gaz (dans les deux compartiments).

La contribution à moyenne fréquence (50-100 Hz), n'est quant à elle pas identifiée clairement. Elle pourrait être associée à une étape de transport dans la phase solide (Barfod et al., 2007).

Les valeurs de résistance série R_s et d'ASR déduites des diagrammes des différents essais sont regroupées dans le Tableau II.1. L'ASR, calculée sur les courbes de polarisation au même courant que les mesures de SIE, a été ajoutée dans le tableau afin de vérifier l'accord entre les deux techniques de caractérisation en courant continu et alternatif. Certaines valeurs d'ASR déduites des mesures de SIE sont néanmoins manquantes : le bruitage à basse fréquence, masquant parfois la contribution entre 0,1 et 1 Hz, ne permettait pas de déterminer correctement l'intersection avec l'axe des abscisses.

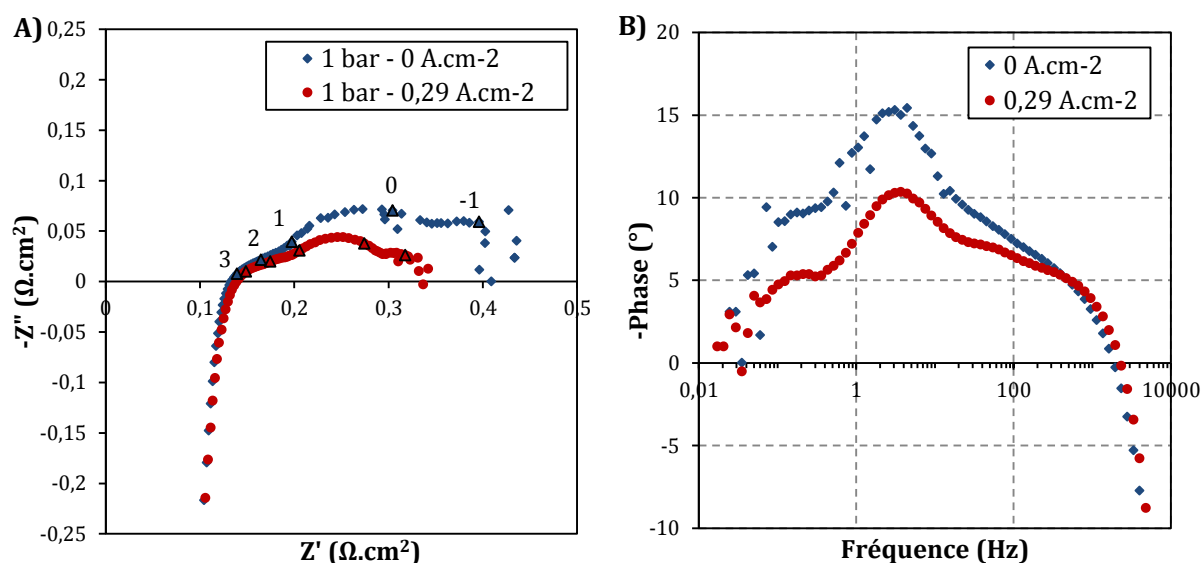


Figure II.15 : A) Diagrammes d'impédance pour l'essai PM22 à 1 bar ($18,5 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$). B) Evolution de la phase en fonction de la fréquence dans les mêmes conditions.

Tableau II.1 : Données de différentes résistances pour les essais PM04, PM07, PM17, PM21 et PM22 à $0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $0,29 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$: résistance série R_s mesurée par SIE et ASR déterminé par SIE ainsi qu'en calculant la pente au courant considéré sur les courbes de polarisation de la Figure II.14.

	PM04 Cell1	PM07 Cell2		PM17 Cell2		PM21 Cell2		PM22 Cell2	
	OCV	OCV	$0,29 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	OCV	$0,29 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	OCV	$0,29 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	OCV	$0,29 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
R_s SIE ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,13	0,17	0,17	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
ASR SIE ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		0,54	0,43			0,44			0,34
ASR iV ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,32	0,46	0,44	0,41	0,34	0,44	0,35	0,41	0,33

Le Tableau II.1 permet tout d'abord de constater que dans les cas où la comparaison est possible, il y a un bon accord entre les valeurs d'ASR déterminées sur les diagrammes d'impédance et celles calculées à l'aide des courbes de polarisation. De plus, la comparaison entre les valeurs de l'essai PM07 et les autres essais effectués avec des cellules Cell2 montre que la résistance série R_s et l'ASR sont plus importants pour l'essai PM07. Ceci vient

corroborer les moins bonnes performances observées sur la Figure II.14 en laissant penser que, d'une part le contact au sein de l'empilement devait être moins bon, mais également que des différences au sein même de la cellule devaient être présentes.

Le banc maintenant validé et qualifié à pression atmosphérique, les résultats issus des essais en pression vont maintenant être présentés.

2. Performances électrochimiques en mode électrolyse de l'eau

2.1. Influence du paramètre pression

Les Figure II.16 et Figure II.17 correspondent aux courbes de polarisation obtenues respectivement pour une cellule de type Cell1 lors de l'essai PM04 et pour deux cellules Cell2 au cours des essais PM07 et PM17 dans les conditions de références.

Tout d'abord, les valeurs d'*OCV* à pression atmosphérique et en pression sont mesurées et prédites par la Loi de Nernst (eq. (I.12)) sont comparées dans le Tableau II.2 pour la Cell1 et dans le Tableau II.3 pour la Cell2. L'écart maximal observé est de 1 %. Ceci est un gage de bonne étanchéité entre les chambres anodique et cathodique, même avec une pression de 10 bar. Comme attendues, les valeurs d'*OCV* en pression sont supérieures à celles à pression atmosphérique, ce qui pourrait être un inconvénient puisque cela implique une demande électrique plus importante pour l'opération d'électrolyse. Nous pouvons également déduire des mesures réalisées sur la Cell1 que l'augmentation d'*OCV* est prédominante entre 1 et 6 bar. En effet, l'évolution expérimentale observée entre 6 et 10 bar traduit une augmentation logarithmique de l'*OCV* en accord avec la Loi de Nernst.

Nous observons ensuite, pour les deux types de cellules, l'apparition d'un courant limite en pression survenant à des valeurs de densité de courant plus élevées qu'à pression atmosphérique. Le taux de conversion d' H_2O , directement proportionnel au courant, entre 1 et 10 bar à 1,3 V passe de 79 % à 88 % pour la Cell1, de 57 % à 67 % pour la Cell2 de l'essai PM07 et de 63 % à 77 % pour la Cell2 de l'essai PM17. Il est également intéressant d'observer que l'amélioration du courant limite pour la Cell1 à 6 bar est plus importante qu'à 10 bar.

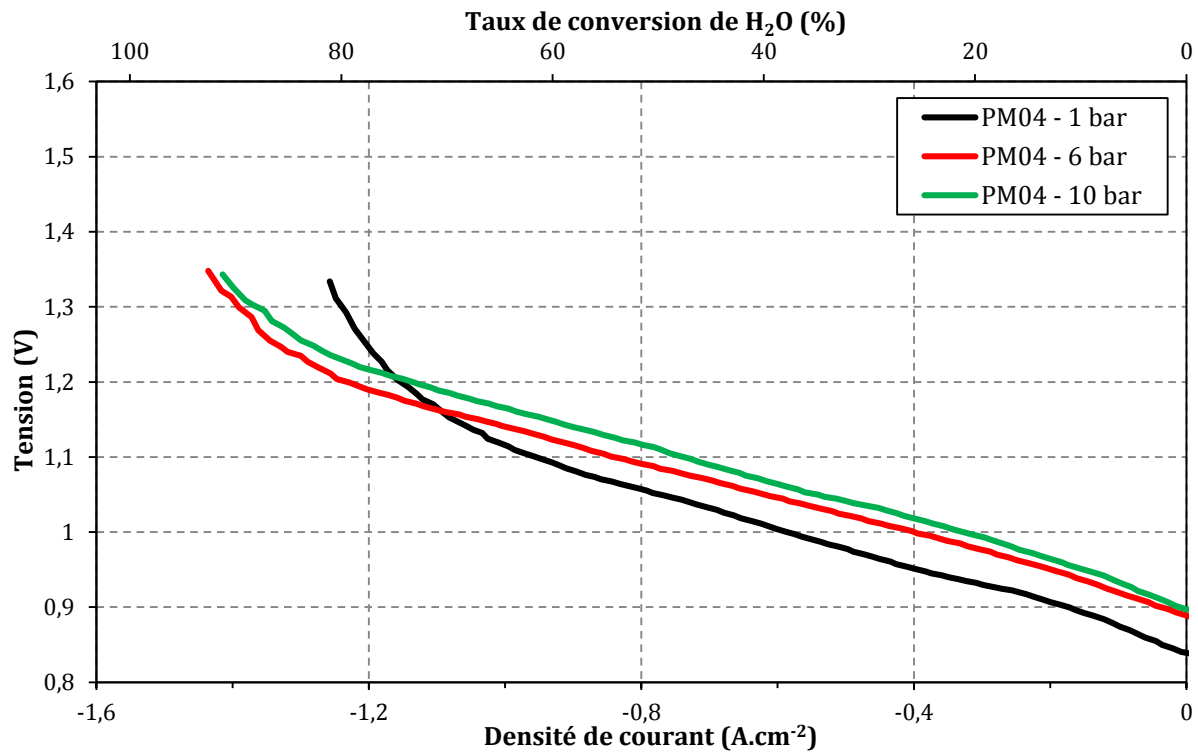


Figure II.16 : Courbes de polarisation expérimentales d'une Cell1 (essai PM04) à 1, 6 et 10 bar ($18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

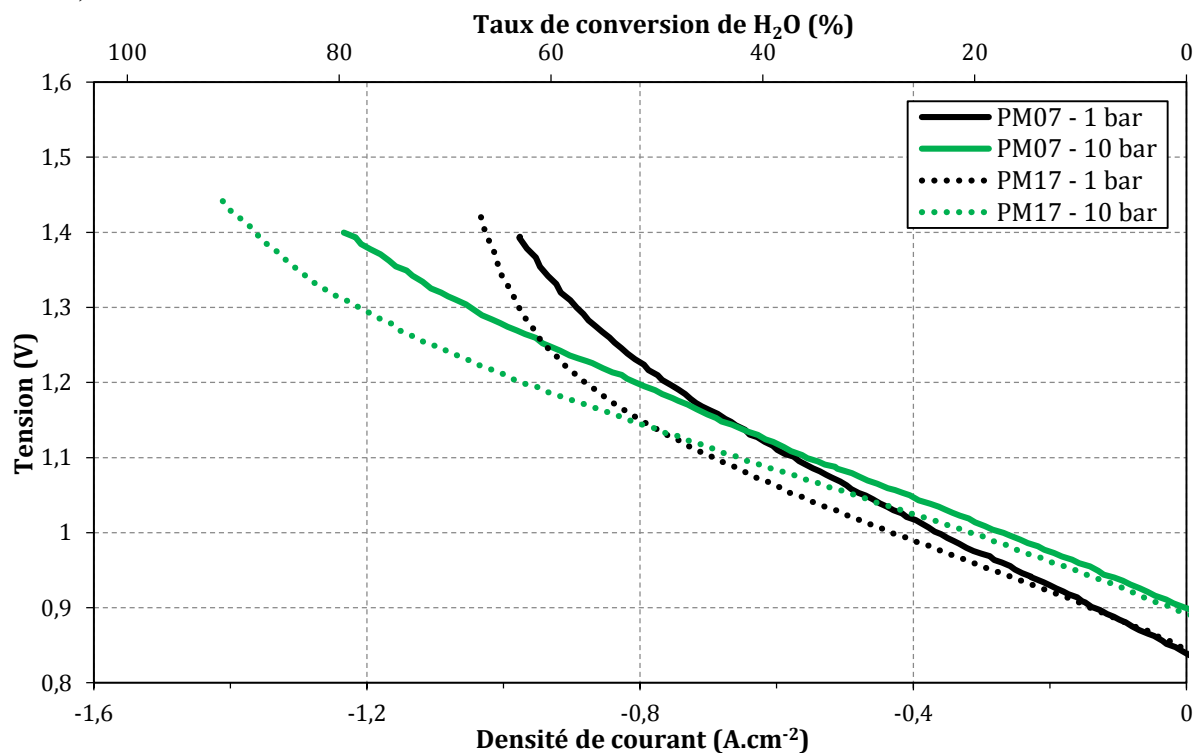


Figure II.17 : Courbes de polarisation expérimentales de Cell2 (essais PM07 et PM17) à 1 et 10 bar ($18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tableau II.2 : OCV mesurés et calculés théoriquement par la Loi de Nernst pour la Cell1 (essai PM04).

	1 bar	6 bar	10 bar
OCV_{exp} (V)	0,839	0,890	0,899
OCV_{th} (V)	0,839	0,881	0,893
$\Delta OCV/OCV_{th}$ (%)	≈ 0	1	0,7

Tableau II.3 : OCV mesurés et calculés théoriquement par la Loi de Nernst pour la Cell2.

	PM07		PM17	
	1 bar	10 bar	1 bar	10 bar
OCV_{exp} (V)	0,840	0,897	0,841	0,893
OCV_{th} (V)	0,839	0,893	0,839	0,893
$\Delta OCV/OCV_{th}$ (%)	0,1	0,4	0,2	0

Dans tous les cas, les courbes de polarisation à pression atmosphérique et en pression se croisent, traduisant une baisse de l'ASR des courbes en pression. Cela signifie que pour les densités de courant comprises entre l'OCV et le point d'intersection des courbes, la production d'hydrogène nécessite plus d'énergie électrique en pression dû à l'augmentation de l'OCV. Toutefois, à l'échelle de ces essais, au-delà de la densité de courant à l'intersection, la production d'hydrogène requiert moins d'énergie électrique sous atmosphère pressurisée grâce à l'apparition plus tardive du courant limite. Ces résultats semblent cohérents avec la littérature où les mêmes types de comportements ont été observés avec une composition des gaz à la cathode de 50/50 vol.% et 70/30 vol.% de H₂O/H₂ entre 1 et 3 bar et jusqu'à 10 bar (Jensen et al., 2010; Momma et al., 2013; O'Brien et al., 2012; Sun et al., 2015). Dans une récente étude, Jensen *et al.* ont seulement observé l'augmentation de l'OCV sous pression sans que les courbes de polarisation ne se croisent avec celles à pression atmosphérique. Ceci peut néanmoins être expliqué par le fait que des densités de courant suffisantes n'ont pas été atteintes. Les courbes de polarisation sont tracées jusqu'à un taux de conversion de 46% où elles présentent encore une forme assez parallèles (Jensen et al., 2016).

La quantification des effets de la pression sur le taux de conversion d'H₂O en fonction de la tension est présentée sur la Figure II.18. Le pourcentage calculé correspond à la différence de taux de conversion entre 1 et 6 ou 10 bar par rapport au taux de conversion initial, c'est-à-dire à pression atmosphérique. Les valeurs positives indiquent une augmentation du taux de conversion sous l'effet de la pression. Comme observé auparavant, le taux de conversion d'H₂O est plus élevé à pression atmosphérique pour les faibles tensions en dessous de 1,2 V. À 1,2 V, une amélioration de 6 % du taux de production d'H₂ est constatée à 6 bar pour la cellule Cell1 tandis qu'à 10 bar la valeur est toujours négative mais devient proche de 0. Les

deux cellules Cell2 étudiées voient quant à elles leurs performances augmentées de 5 % et 12 % respectivement pour l'essai PM07 et PM17. À la tension thermoneutre, le taux de conversion d' H_2O croît de 12 % et 11 % à 6 et 10 bar pour la cellule Cell1 alors que l'effet de la pression sur la cellule Cell2 est davantage marqué : +18 % pour l'essai PM07 et +26 % pour l'essai PM17 atteignant jusqu'à +33 % à 1,4 V.

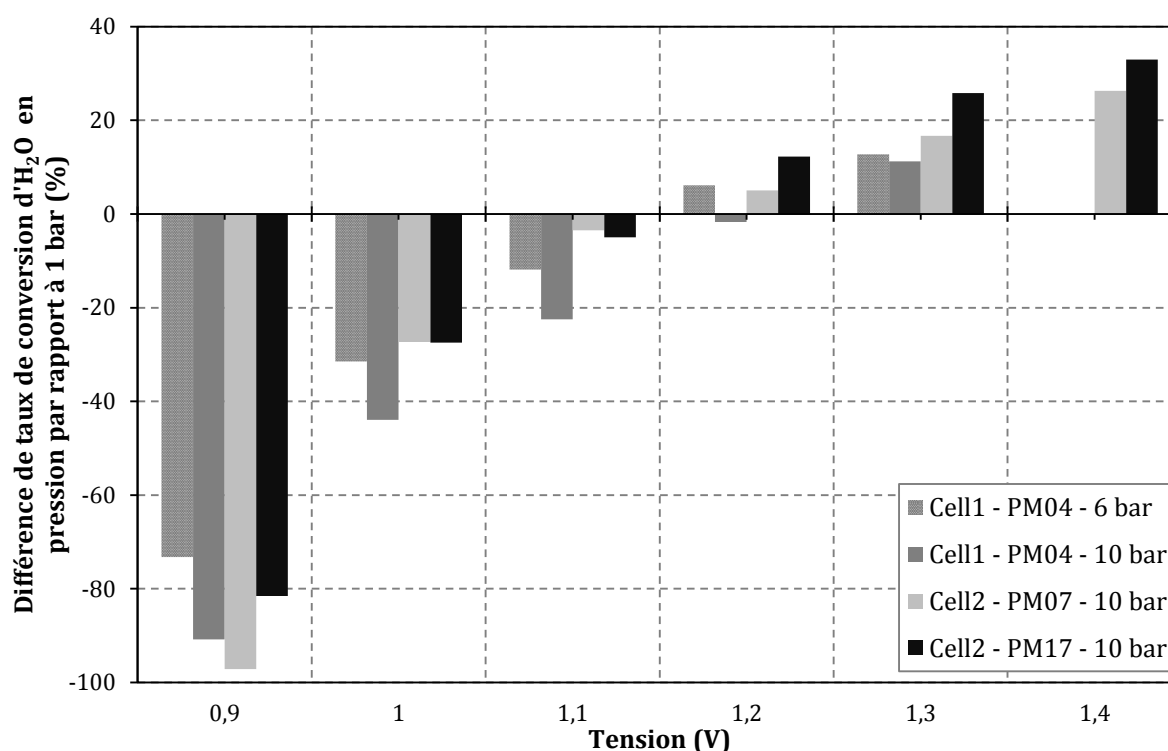


Figure II.18 : Différence de taux de conversion d' H_2O entre 1 et 6 ou 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar. Les valeurs positives signifient un plus grand taux de conversion en pression (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C).

L'étude de deux cellules choisies pour leurs microstructures différentes, montre un effet de la pression similaire du point de vue des tendances mais avec un plus fort impact sur les performances de la Cell2, particulièrement en ce qui concerne le courant limite. La microstructure du cermet support qui influence grandement le transport des espèces et donc les surtensions de concentration, majoritaires dans le domaine où le courant limite intervient, pourrait être à l'origine des écarts observés entre les cellules. En effet, la Cell1 possède un cermet support deux fois plus épais mais dans un même temps deux fois plus poreux. Ce type de microstructure semble moins sensible à la pression. La validité de cette hypothèse sera étudiée à l'aide des modèles employés dans la suite de ce manuscrit.

Les résultats présentés ci-après se concentreront sur les cellules Cell2 au vu de leur sensibilité plus importante à la pression.

2.2. Impact de la pression en fonction du débit cathodique

Le banc TEDHY a été conçu pour permettre le maintien d'une pression donnée tout en faisant varier le débit des gaz envoyés dans les différentes chambres. Une variation du débit correspond à une variation de la quantité de réactifs apportés à une électrode pour un intervalle de temps donné. Cela signifie donc que pour une même densité de courant, le taux de conversion varie selon le débit appliqué. Il apparaît donc intéressant d'étudier quel est l'impact de la pression en fonction du débit et du taux de conversion.

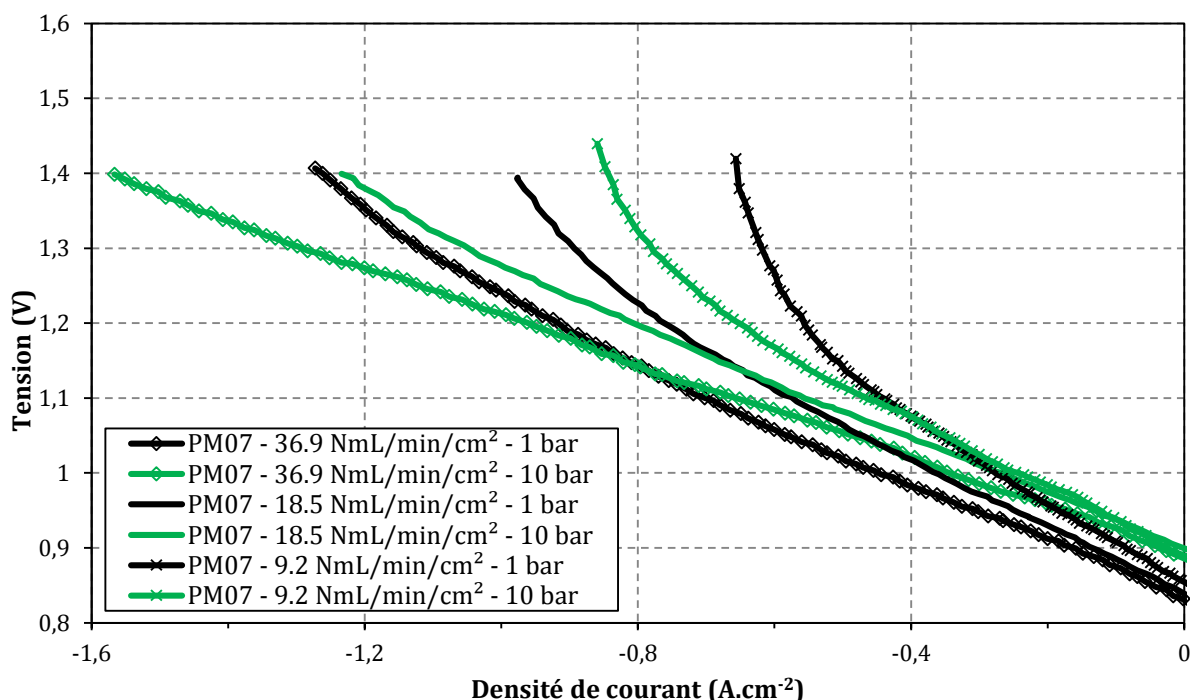


Figure II.19 : Courbes de polarisation expérimentales d'une Cell2 (essai PM07) à différents débits cathodiques à 1 et 10 bar (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, débit d'air doublé à l'anode, 800 °C).

Les courbes de polarisation de la Figure II.19 ont été tracées au cours de l'essai PM07 avec une Cell2 avec un débit doublé et un débit réduit de moitié par rapport au débit de référence. Les mêmes tendances sont observées sur l'essai PM17 pour les débits étudiés. Les mesures sont réalisées dans les conditions de composition de référence, soit 58.5/6.5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode et de l'air à l'anode, à 800 °C. Le taux de conversion affiché habituellement sur l'axe d'abscisse supérieur ne peut l'être dans ce cas car il varie en fonction

du débit. Voici donc à titre indicatif les valeurs obtenues à 1,4 V pour les courbes à 1 bar : 84 % à $9,2 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, 63 % à $18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et 41 % à $36,9 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Concernant l'effet même du débit sur les performances, on peut remarquer que l'ASR des courbes augmente avec la diminution du débit. Ce comportement est identique en pression. De plus, les courbes i-V se croisent dans les trois cas à des valeurs de tension relativement proches mais pour des densités de courant différentes correspondant à un taux de conversion d' H_2O de l'ordre de 25 % pour un débit de $36,9 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, 41 % pour $18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et 47 % pour le débit le plus faible.

Afin de comparer plus précisément l'effet de la pression sur les trois cas de débit étudiés, les données ont été analysées de deux façons :

- en traçant Figure II.20 le pourcentage de variation du taux de conversion d' H_2O entre 1 bar et 10 bar en fonction de la tension,
- en traçant Figure II.21 la variation de puissance électrique consommée entre 1 bar et 10 bar en fonction du taux de conversion.

La Figure II.20 montre tout d'abord qu'à partir de 1,2 V, la pression entraîne un gain en production d'hydrogène pour les trois débits étudiés. Il peut ensuite être constaté que plus le débit est faible, plus le gain est important, et ce, pour toutes les tensions. Il est cependant nécessaire de souligner ici que plus le débit est faible, plus le courant limite apparaît à de faibles tensions. Dans ces conditions, malgré un taux de production d' H_2 augmenté de 29 %, produire de l'hydrogène à 1,3 V à 10 bar avec un débit de $9,2 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ n'est pas un choix judicieux car ce point de fonctionnement se trouve dans le courant limite.

Le graphique suivant présenté Figure II.21 montre le pourcentage de variation entre 1 et 10 bar de la puissance électrique consommée à taux de conversion d' H_2O fixé. Les valeurs négatives signifient une diminution de la puissance électrique consommée en pression, ce qui est bénéfique à l'amélioration des performances du système. Premièrement, une économie de puissance électrique en pression survient pour des taux de conversion plus faibles plus le débit est grand : entre 40 % et 50 % de taux de conversion pour $9,2 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et $18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et entre 20 % et 30 % de taux de conversion pour $36,9 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Deuxièmement, l'économie de puissance électrique consommée à 10 bar est d'autant plus importante que le débit est grand, à taux de conversion identique (l'*OCV* légèrement plus élevé à 1 bar au débit de $9,2 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ vient fausser la tendance pour les faibles taux de conversion). Néanmoins, la tension devient le facteur limitant ne permettant pas de

fonctionner à de forts taux de conversion pour de forts débits. En effet, produire de l'hydrogène à de fortes tensions (au-delà de la tension thermoneutre) correspond, d'un point de vue thermodynamique, à un fonctionnement exothermique où une partie de l'énergie consommée est dissipée sous forme de chaleur. Bien qu'elle puisse être récupérée et réutilisée dans le système, l'évacuation de cette chaleur au sein d'un empilement peut être problématique en engendrant des températures locales très élevées qui induisent de forts gradients de température. Tous ces phénomènes sont néfastes à un fonctionnement durable du système (Laurencin et al., 2011). Ces potentiels élevés peuvent également favoriser la dégradation des matériaux utilisés (Laguna-Bercero et al., 2011).

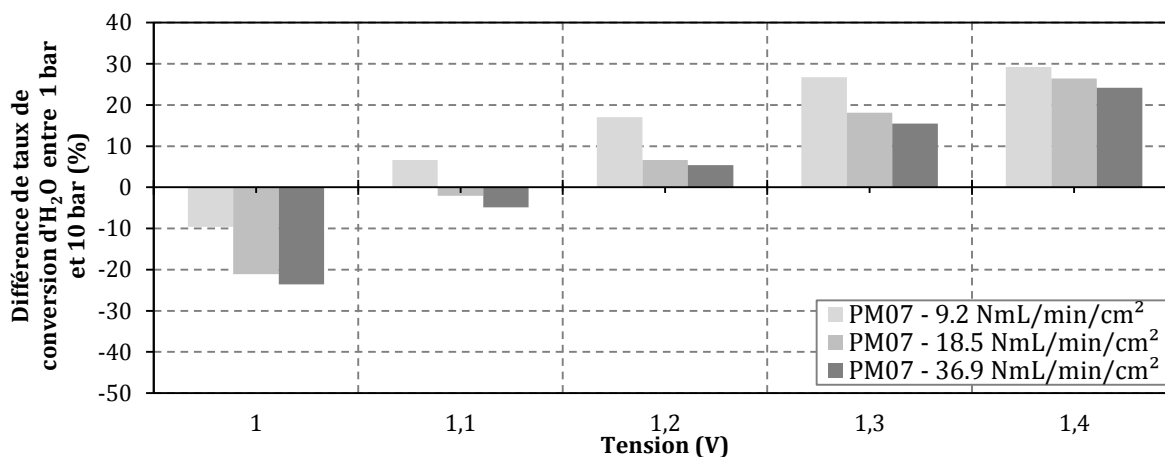


Figure II.20 : Différence de taux de conversion d'H₂O à différents débits entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar. Les valeurs positives signifient un plus grand taux de conversion en pression (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, débit d'air doublé à l'anode, 800 °C).

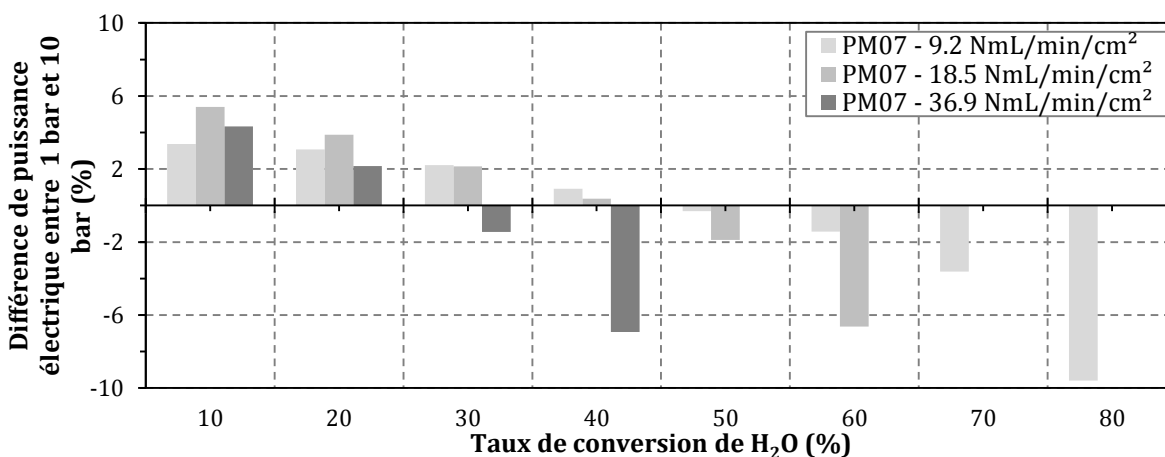


Figure II.21 : Différence de puissance électrique consommée à différents débits entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar selon le taux de conversion. Les valeurs négatives signifient une plus faible puissance électrique consommée en pression (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, débit d'air doublé à l'anode, 800 °C).

Ces résultats montrent donc qu'il est essentiel de tenir compte du débit des réactifs envoyés à la cathode suivant les conditions de pression et de taux de conversion auxquels il est souhaité de fonctionner.

2.3. Impact de la pression en fonction de la température de fonctionnement

L'évolution de l'impact de la pression a également été étudiée à différentes températures. La Figure II.22 correspond aux courbes de polarisation de la Cell2 lors de l'essai PM17 dans les conditions de composition et de débit de référence entre 800 °C et 700 °C. Elles ont tout d'abord été tracées à pression atmosphérique, de la température la plus élevée à la plus faible. La montée en pression a été effectuée à 700 °C puis les courbes i-V en pression ont été tracées en remontant en température. Ce protocole n'étant pas celui appliqué lors des autres essais, il a été vérifié que les performances obtenues à 800 °C et 10 bar (soit les dernières mesurées) correspondaient bien à celles mesurées sur d'autres essais.

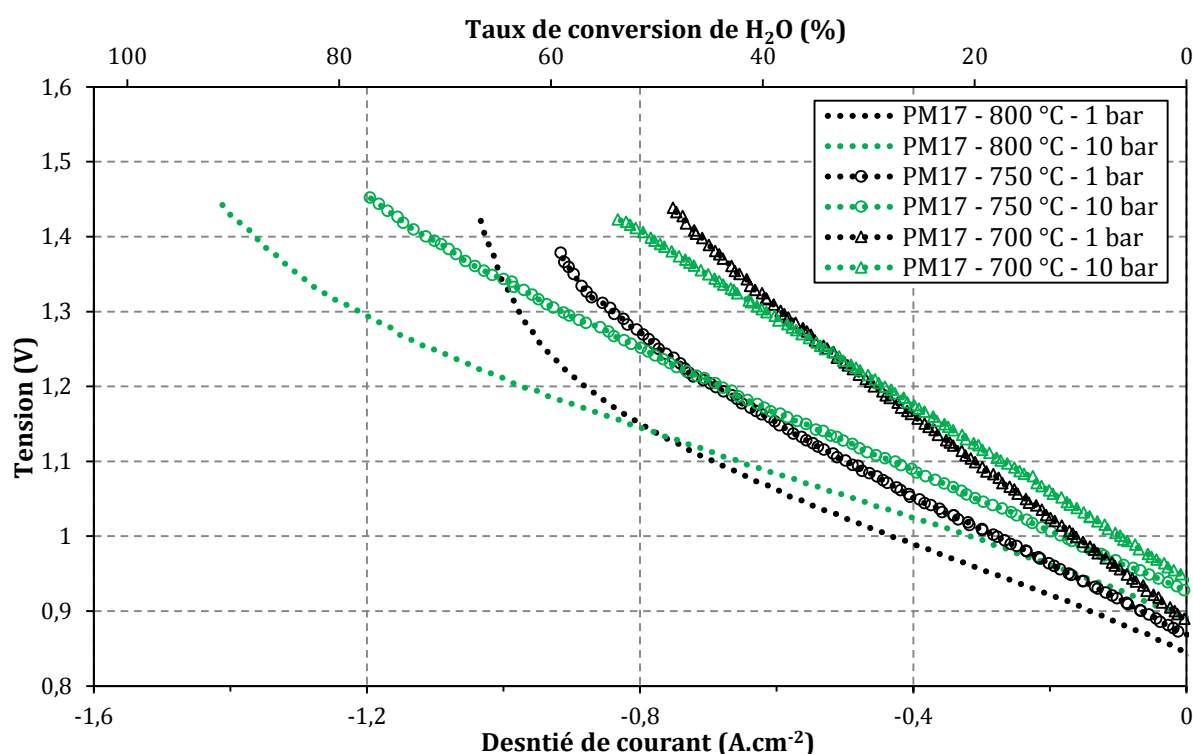


Figure II.22 : Courbes de polarisation expérimentales d'une Cell2 (essai PM17) à différentes températures à 1 et 10 bar (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode).

La première remarque qui peut être faite sur ces résultats concerne l'analyse de l'OCV. Comme attendu par la Loi de Nernst, la diminution de la température entraîne une augmentation de l'OCV, à laquelle s'ajoute l'augmentation de la tension en circuit ouvert due

à la pression. Nous pouvons ensuite observer que l'ASR des courbes mesurées à pression atmosphérique augmente avec la diminution de la température. Cette évolution est conservée lorsque l'on compare les courbes à 10 bar. Cette hausse d'ASR avec la diminution de la température se traduit également par une diminution du taux de conversion atteint pour une tension donnée. À la tension thermoneutre de 1,3 V à 1 bar, le taux d'utilisation d'H₂O passe de 63 % à 800 °C à 54 % pour 750 °C à finalement 37 % à 700 °C. Les mesures de spectroscopie d'impédance reportées dans le Tableau II.4 viennent confirmer les observations réalisées : l'augmentation de la résistance série R_s et de la résistance totale lorsque la température baisse. Enfin, les courbes i-V se croisent dans les trois cas indiquant une amélioration du taux de conversion d'H₂O grâce à la pression sur toute la plage de température de 700 °C à 800 °C.

Tableau II.4 : Données de différentes résistances pour l'essai PM17 à différentes températures à 0 A.cm⁻² et 0,28 A.cm⁻² : résistance série R_s mesurée par SIE et ASR déterminé par SIE ainsi qu'en calculant la pente au courant considéré sur les courbes de polarisation de la Figure II.22.

	PM17 - 700 °C		PM17 - 750 °C		PM17 - 800 °C	
	OCV	0,28 A.cm ⁻²	OCV	0,28 A.cm ⁻²	OCV	0,28 A.cm ⁻²
R_s SIE (Ω .cm ²)	0,305	0,305	0,206	0,206	0,128	0,128
ASR SIE (Ω .cm ²)	0,659		0,471			
ASR iV (Ω .cm ²)	0,707	0,678	0,474	0,443	0,405	0,336

La même méthodologie d'analyse qu'au paragraphe précédent a été mise en œuvre pour étudier l'effet de la pression sur l'évolution du taux de conversion et de la puissance en fonction de la température. La Figure II.23 correspond au pourcentage de variation du taux de conversion d'H₂O à 10 bar par rapport à la pression atmosphérique. L'amélioration du taux d'utilisation d'H₂O en pression se produit à partir d'une tension plus élevée quand la température est abaissée. L'effet de la pression sur l'amélioration du taux de production d'hydrogène diminue lorsque la température baisse : il y a une différence de 20 points entre 700 °C et 800 °C à 1,3 V et 1,4 V.

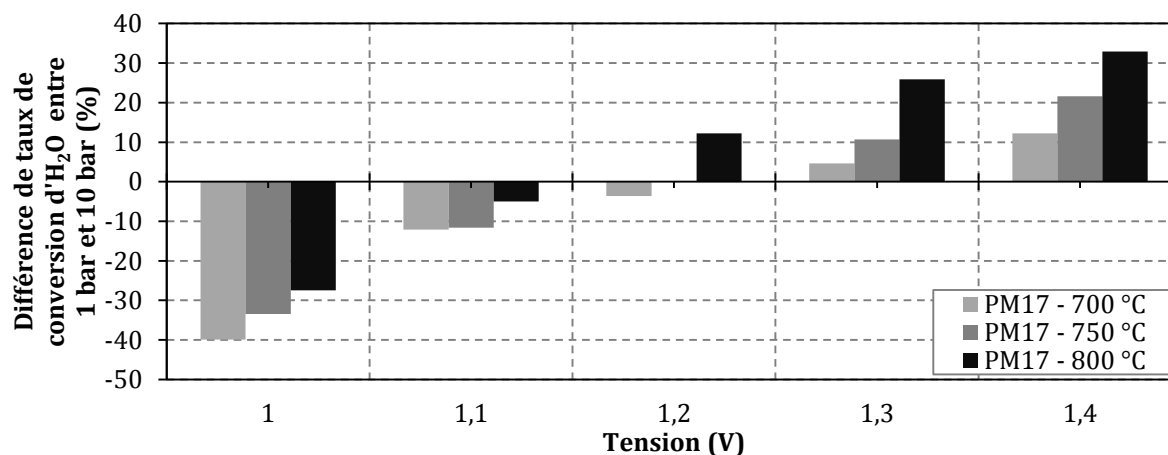


Figure II.23 : Différence de taux de conversion d'H₂O à différentes températures entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar. Les valeurs positives signifient un plus grand taux de conversion en pression (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode).

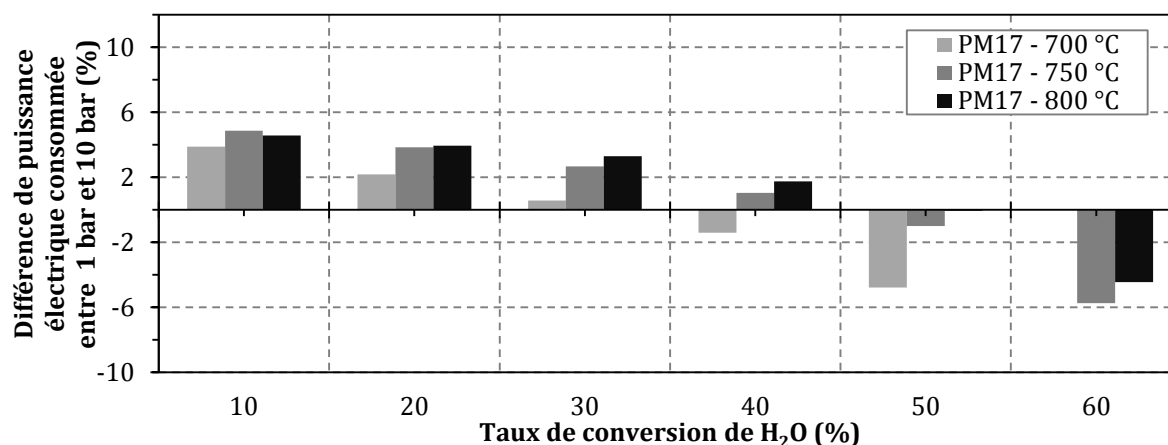


Figure II.24 : Différence de puissance électrique consommée à différentes températures entre 1 et 10 bar exprimée en % par rapport à la valeur à 1 bar selon le taux de conversion. Les valeurs négatives signifient une plus faible puissance électrique consommée en pression (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode).

L'effet de la pression sur la puissance électrique consommée en fonction du taux de conversion aux différentes températures est présenté Figure II.24. Les courbes de polarisation de la Figure II.22 étant tracées à iso-débit, le taux de conversion est associé à la même densité de courant pour les trois températures. Nous pouvons remarquer que plus la température est faible, plus l'économie de puissance électrique de 1 à 10 bar est réalisée pour de plus faibles taux de conversion. Bien que les courbes *i-V* se croisent à des tensions plus élevées en diminuant le paramètre *T*, cela se produit à des courants et donc taux de conversion plus faibles. Pour un taux de conversion de 50 %, une économie de puissance électrique consommée de 5 % est réalisée à 10 bar par rapport à celle consommée à 1 bar à 700 °C alors que l'économie faite n'est que de 1 % à 750 °C et de 0 % à 800 °C. Rappelons que ces

résultats sont obtenus en comparant des puissances pour une même température entre 1 et 10 bar. Ils ne signifient pas que la puissance à 10 bar est plus faible à 700 °C qu'à 800 °C. Pour faire cette comparaison les valeurs absolues des puissances électriques utilisées sont nécessaires. Le Tableau II.5 donne ces valeurs à 50 % de taux de conversion. La puissance consommée à 10 bar à 700 °C est plus élevée que celle consommée à 1 ou 10 bar à 800 °C.

Tableau II.5 : Puissance électrique absolue consommée pour un taux de conversion de 50 %.

	700 °C	750 °C	800 °C
Puissance à 1 bar (W)	1,13	0,97	0,88
Puissance à 10 bar (W)	1,08	0,96	0,88

Des considérations plus poussées sur les stratégies de fonctionnement en pression combinant pression/température/débit seront présentées dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

3. Performances électrochimiques en mode co-électrolyse

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus en co-électrolyse sont présentés. Les courbes de polarisation pour les cellules Cell2 des essais PM21 et PM22 sont reportées sur la Figure II.25 et la composition des gaz mesurée à différents points de fonctionnement i-V en sortie de montage est consignée dans le Tableau II.6. Les mesures de co-électrolyse ont été effectuées dans les conditions d'alimentation en gaz suivantes, qualifiées de référence dans ce mode : 18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² du mélange de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C. Les courbes présentées ont été obtenues après avoir vérifié que les cellules de ces essais présentaient les mêmes performances en électrolyse que la moyenne des essais sur ce banc, comme le montre les courbes i-V de la Figure II.14. Par exemple, l'essai PM22 a été validé lors des mesures initiales mais ses performances en co-électrolyse sont moins bonnes que celles de l'essai PM21. Une très rapide dégradation a en effet été constatée lors de cet essai, c'est pourquoi seules les mesures de compositions réalisées à l'OCV seront exploitées dans la suite de ce chapitre.

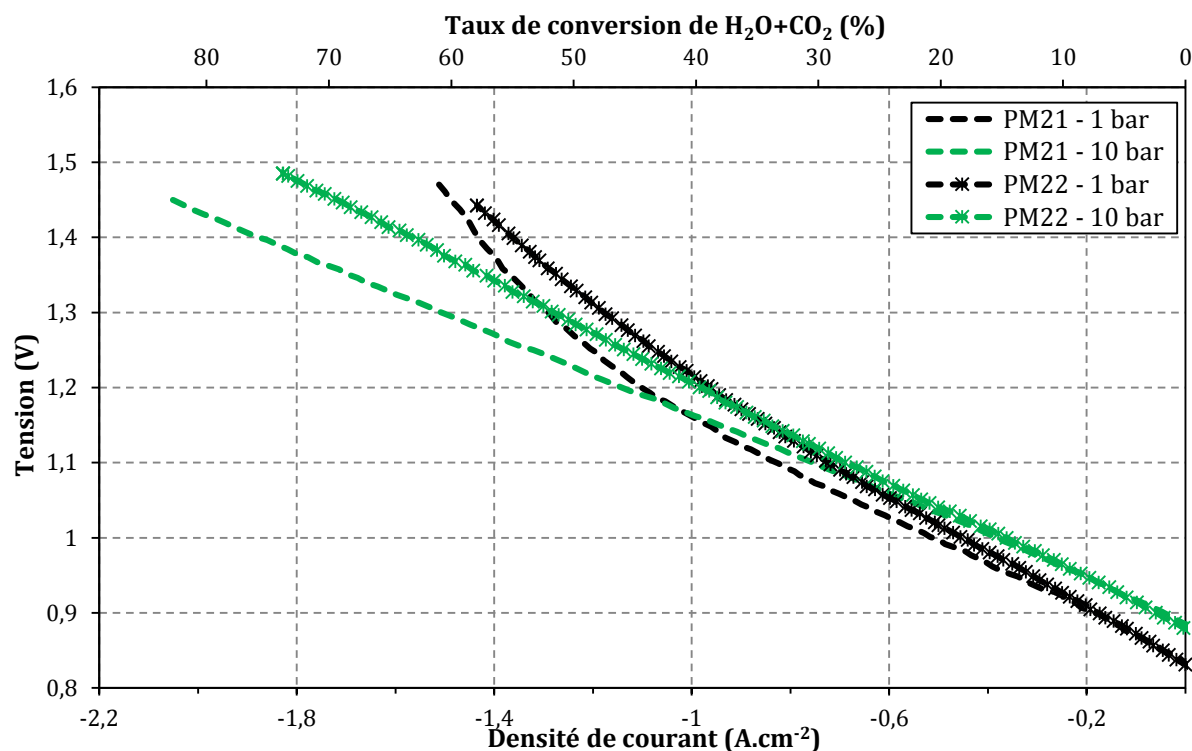


Figure II.25 : Courbes de polarisation expérimentales en co-électrolyse des essais PM21 et PM22 ($18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les courbes de polarisation montrent un comportement en pression similaire à celui observé en électrolyse simple à savoir une augmentation de l'*OCV* et une augmentation du courant limite. Le taux de conversion apparent d' H_2O et CO_2 pour l'essai PM21 passe de 52 % à 61 % à 1,3 V et de 58 % à 76 % à 1,4 V sous l'effet de la pression. Les courbes *i-V* se croisent aux alentours de $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit 40 % de taux de conversion pour l'essai PM21 correspondant à de meilleures performances à 10 bar au-delà de cette intensité.

Tableau II.6 : Résultats de chromatographie gaz en co-électrolyse des essais PM21 et PM22. Les courbes en vert correspondent aux mesures en pression ($18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Essai	<i>P</i> (bar)	<i>U</i> (V)	<i>I</i> ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Taux conv. (%)	H_2 (%)	O_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)	Total (%)	$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$	$\frac{\text{H}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$
PM21	1	0,825	0,00	0	12	0,1	76	6	0,0	2	96,1	2,0	0,1
PM21	1	1,3	1,27	52	49	0,0	24	26	0,0	1	99,8	1,9	1
PM21	10	0,877	0,00	0	11	0,1	71	5	0,0	7	94,1	2,2	0,1
PM21	10	1,43	1,90	77	48	0,0	16	27	6	3	99,9	1,8	1,1
PM22	1	0,837	0,00	0	14	0,1	71	7	0,0	2	94,1	2,0	0,2

Les courbes de polarisation permettent de qualifier électrochimiquement les cellules mais ne sont pas suffisantes pour comprendre le fonctionnement d'un système complexe dans lequel sont présentes deux réactions électrochimiques et plusieurs réactions chimiques au sein d'une même électrode. Les mesures de composition de sortie apportent des informations supplémentaires sur la répartition des réactions. Les données présentes dans le Tableau II.6 ont été mesurées sur gaz secs à l'*OCV* à pression atmosphérique pour les essais PM21 et PM22 puis pour l'essai PM21 sous courant à 1 bar et dans les deux modes à 10 bar. Les mesures réalisées montrent des traces d' O_2 et de N_2 alors que ces espèces ne sont pas envoyées dans le compartiment cathodique. La très faible quantité d'oxygène pourrait provenir de traces d'air restant dans la colonne sachant que les mesures à l'*OCV* ont été réalisées avant celles sous courant. Cela peut également expliquer la présence d'azote, espèce résiduelle très longue à être éliminée des colonnes du μGC .

L'étude de la composition à l'*OCV* permet de comprendre quelle est l'évolution de la composition à l'état initial, lorsque le système est soumis uniquement aux réactions chimiques catalysées dans le cermet poreux (le courant étant nul). Les mesures à pression atmosphérique, proches entre PM21 et PM22, montrent la formation de CO alors qu'il n'y en avait pas d'injecté sur la cellule. Celui-là proviendrait donc de l'équilibre entre les différentes réactions chimiques notamment de la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS, eq.(I.9)) (Aicart et al., 2015; Xu and Froment, 1989). Quand le système est à 10 bar, la composition analysée est similaire à celle mesurée à 1 bar. La RWGS semble être également majoritaire à 10 bar. Si l'équilibre chimique est très peu perturbé en augmentant la pression d'un facteur 10, cela montre que la ou les réactions chimiques principalement mises en jeu avec cette composition d'entrée sont peu sensibles à la pression. Les simulations du chapitre suivant nous permettront de discuter de ce point.

À $i_{dc} \neq 0$, comme cela pouvait être attendu, la composition des gaz de sortie varie fortement. À pression atmosphérique, à 1,3 V soit 52 % de taux de conversion, les parts de production d' H_2 et de CO ont fortement augmenté comparé au total des gaz secs. Aucune trace de CH_4 n'est détectée, comme observé précédemment dans la littérature (Aicart et al., 2014; Chen et al., 2015; Ebbesen et al., 2009; Kim et al., 2015c). À 10 bar néanmoins, 6 % de méthane sont mesurés à 1,43 V pour un taux de conversion de 77 %. Cette quantité reste faible pour un point de fonctionnement dans la limite de ce que l'on peut viser pour un fonctionnement durable. Ce résultat montre néanmoins que la pression, combinée à un effet du courant, modifie l'équilibre chimique en faveur d'une production de CH_4 in situ au sein de la cathode. La détection de méthane met donc en avant la présence d'autres réactions

chimiques que la RWGS tel que supposé dans le chapitre 1 comme les réactions de méthanation et de reformage à sec inverse. Nous nous attacherons à expliquer cette observation dans le chapitre 3 de ce manuscrit consacré à la modélisation du comportement des cellules électrochimiques.

Les deux dernières colonnes du Tableau II.6 donnent le ratio d'hydrogène par rapport au monoxyde de carbone d'une part et par rapport aux espèces hydrogénables ($\text{CO} + \text{CO}_2$) d'autre part. Ces rapports définissent le type de syngas en sortie de notre système et donc la nature des espèces synthétisées qui peuvent être ensuite produites. À partir d'un mélange initial de 58,5/6,5/35 vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$, les deux ratios calculés à l'*OCV* ne sont pas ou peu influencés par la pression. Le passage sous courant n'entraîne pas de changement significatif du ratio H_2/CO , de l'ordre de $2 \pm 10\%$, à pression atmosphérique ou à 10 bar. Cependant, le pourcentage d'espèces détectées est quatre fois plus important pour les deux espèces, aux taux de conversion auxquels les mesures ont été faites, induisant aucune évolution du rapport H_2/CO . Le ratio d' H_2 par rapport aux espèces carbonées hydrogénables, aux courants étudiés, est quant à lui multiplié par 10 par rapport à l'*OCV* à 1 ou 10 bar. Ce ratio passe de 0,1 à $1 \pm 10\%$ en se plaçant à 52 % de taux de conversion à 1 bar ou 77 % de taux de conversion à 10 bar dans nos conditions expérimentales.

III. Conclusion

L'effet de la pression sur l'électrolyse de la vapeur d'eau et sur la co-électrolyse de ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) a pu être étudié expérimentalement grâce à l'utilisation d'un banc de test développé spécifiquement pour un fonctionnement SOEC sous pression. Une installation dédiée au fonctionnement sous pression comprenant un montage métallique de conception originale a été utilisée pour la première fois lors de ces travaux de thèse. Ce banc d'essai permet de réguler la pression tout en gardant libre le débit d'entrée à la cathode. Des essais ont pu ainsi être menés entre 1 et 10 bar, en électrolyse de la vapeur d'eau à plusieurs débits et températures puis en co-électrolyse. Ce nouveau banc a préalablement été validé en comparant les performances obtenues à pression atmosphériques à celles mesurées sur les autres bancs du laboratoire.

Dans chaque condition étudiée, pour chaque courbe de polarisation déterminée en pression, plusieurs effets antagonistes sur les performances sont observés :

- l'augmentation de l'*OCV*, conforme à la thermodynamique, qui augmente l'énergie électrique minimale à fournir au système,
- la baisse de l'*ASR*,
- l'amélioration du courant limite qui permet d'atteindre, à tensions égales, des taux de conversion plus importants qu'à pression atmosphérique.

La combinaison de ces effets implique que les courbes de polarisation en pression croisent celles à pression atmosphérique. Aux faibles valeurs de densité de courant, les performances sont donc meilleures à 1 bar. Après intersection des courbes, de meilleures performances sont obtenues sous pression. L'impact de la pression est plus important pour la Cell2 que pour la Cell1 dont la microstructure du cermet support semble faciliter la diffusion des gaz.

Les mesures de composition réalisées par μGC ont permis de détecter en co-électrolyse à 10 bar la présence de méthane formé au sein de la cathode poreuse. Ceci vient conforter l'hypothèse que d'autres réactions chimiques que la WGS se apparaissent sous l'effet de la pression telles que la méthanation du CO ou la réaction de reformage à sec inverse. La quantité de méthane ne représente néanmoins que 6 % des gaz secs en sortie d'installation pour un courant de $1,9 \text{ A.cm}^{-2}$ à 1,43 V.

Le chapitre suivant s'attachera à présenter les modèles physiques, ainsi que leur validation, mis en place pour comprendre les phénomènes observés expérimentalement relatifs à la pression.

CHAPITRE 3

Description et validation
des modèles mis en œuvre

Table des matières

I. Description des modèles.....	87
1. Géométrie du système d'étude.....	88
2. Présentation des modèles en mode électrolyse de l'eau.....	89
2.1. Description des phénomènes électrochimiques	89
2.2. Description des phénomènes de transport de matière	94
3. Présentation des modèles en mode co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone	101
3.1. Définition du coefficient de partage des surfaces actives	102
3.2. Description des phénomènes électrochimiques	103
3.3. Description des phénomènes de transport de matière	105
4. Mise en œuvre numérique.....	107
4.1. Logiciels utilisés et modes de résolution associés	107
4.2. Maillage de l'empilement	108
5. Grandeurs d'entrée des modèles	109
II. Etudes comparatives des différents modèles dans chacun des modes.....	110
1. Validation à pression atmosphérique	111
1.1. Performances globales	111
1.2. Répartition le long de la cellule.....	116
2. Validation sous pression	117
2.1. Performances globales des cellules.....	117
2.2. Répartition le long de la cellule.....	118
III. Validation des modèles sur la base des données expérimentales	119
1. Validation à pression atmosphérique et détermination des paramètres inconnus	119
2. Validation des modèles en mode électrolyse sous pression.....	123
2.1. Conditions de référence	123
2.2. Validation à différentes débits et températures	125
3. Validation des modèles en mode co-électrolyse sous pression.....	125
IV. Conclusion.....	129

Ce chapitre vise à présenter les modèles physiques mis en place pour simuler le fonctionnement de monocellules électrochimiques en mode électrolyse et co-électrolyse sous pression.

La démarche adoptée a consisté à adapter des modèles préexistants développés à pression atmosphérique pour tenir compte de l'effet de la pression. Dans ce cadre, la modélisation du transport des espèces sous pression dans les électrodes poreuses a été complétée en proposant deux modèles distincts. La première partie de ce chapitre est donc dédiée à la présentation des modèles en insistant plus particulièrement sur le rôle de la pression dans les phénomènes physiques mis en jeu. Alors que la deuxième partie de ce chapitre s'attache à analyser et comparer les différents modèles proposés, selon les modes de transport des espèces mais aussi en fonction des différents logiciels utilisés pour leurs résolutions. Une validation des modèles grâce aux données expérimentales du chapitre 2 fait l'objet d'une dernière partie.

I. Description des modèles

Les modèles présentés sont des modèles physiques macroscopiques 2D développés initialement par Jérôme Laurencin qui ont pour but principal l'interprétation et la prédiction des performances des cellules électrochimiques en fonctionnement (Aicart et al., 2014; Laurencin et al., 2011). Ces modèles d'électrolyse et de co-électrolyse haute température combinent une description électrochimique du système (transfert de charge) couplée aux phénomènes de transport d'espèces au sein des électrodes poreuses (transfert de masse). En mode co-électrolyse, les réactions chimiques dans le cermet poreux sont également considérées. Dans les deux cas, l'étude du transfert thermique entre les différents éléments du montage peut également être réalisée. Au-delà de la réponse globale obtenue via le couple courant/tension ou la composition des gaz en sortie, ces modèles sont mis en œuvre afin de déterminer les densités locales de courant, les fractions molaires et pressions partielles de chaque espèce au sein de la cellule.

Les conditions isothermes ont été retenues pour cette étude menée à l'échelle d'une monocellule de petite taille ($3,14 \text{ cm}^2$ de surface active) testée dans un four à température régulée. La partie thermique du modèle n'a donc pas été mise en œuvre au cours de cette étude et les équations relatives au transfert de chaleur ne seront donc pas présentées dans la suite de ce manuscrit.

Le modèle d'électrolyse de l'eau seule, adapté pour la prise en compte de la pression, sera décrit dans un premier temps. Les spécificités propres au modèle de co-électrolyse seront ensuite détaillées. Toutes les valeurs des paramètres employés seront données dans un tableau à la fin de cette partie (cf. Tableau III.1).

1. Géométrie du système d'étude

Les modèles « macroscopiques » décrivent le fonctionnement d'un empilement d'une monocellule associée à deux interconnecteurs. Une géométrie radiale représentative de notre banc expérimental (Figure III.1) est prise en compte dans ces travaux. Les électrodes poreuses qui composent la cellule sont modélisées comme des milieux homogènes et continus. Leurs caractéristiques microstructurales sont directement prises en compte au sein des équations qui seront détaillées ci-après. L'écoulement des gaz sur la surface de la cellule sera modélisé par un milieu libre nommé par la suite canal.

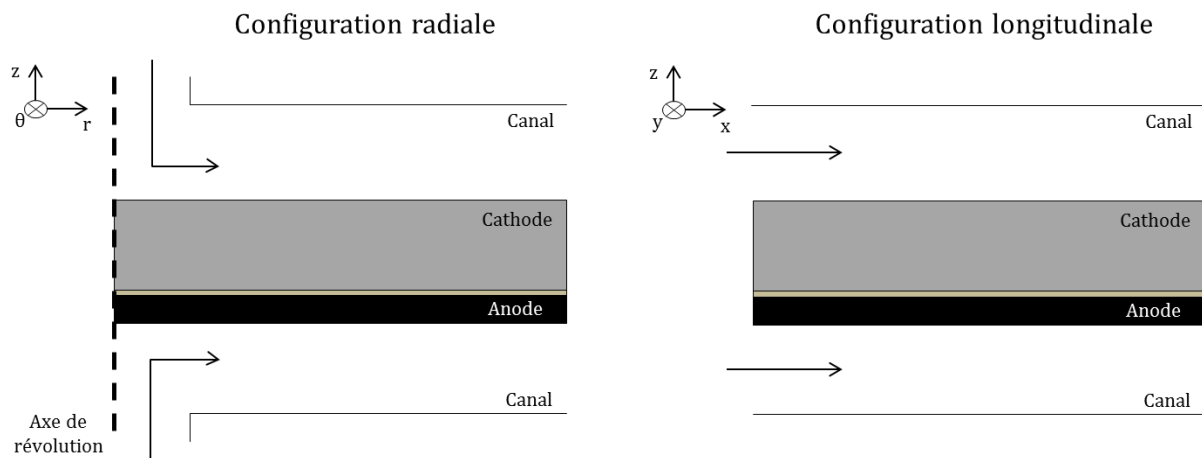


Figure III.1 : Représentation schématique de la géométrie simulée (à gauche). La représentation de droite est le schéma équivalent pour écrire les équations du système dans le repère cartésien.

Par soucis de simplicité, les équations dans la suite de ce chapitre seront indiquées en coordonnées cartésiennes et non en coordonnées cylindriques correspondant à la géométrie étudiée. Le schéma à droite sur la Figure III.1 précise l'orientation du repère cartésien. Des cellules de toutes tailles peuvent être étudiées car toutes les grandeurs extensives (débit, courant, etc...) sont normalisées par rapport à la surface des cellules.

2. Présentation des modèles en mode électrolyse de l'eau

2.1. Description des phénomènes électrochimiques

Comme présenté préalablement au chapitre 1, la tension de la cellule correspond à la somme de surtensions réversibles et irréversibles. Sachant que les électrodes et interconnecteurs métalliques sont de bons conducteurs électroniques et que les interconnecteurs métalliques sont massifs, le potentiel U de l'empilement peut être considéré comme constant le long de la cellule. La densité de courant locale $i(x)$ évolue le long de la cellule de façon à ce que l'équation (I.14) soit vérifiée pour chaque position longitudinale x (Laurencin and Mougin, 2015):

$$U = U_{rev}(x) + |\eta_{ohm}(x)| + |\eta_{act}^{anode}(x)| + |\eta_{act}^{cathode}(x)| + |\eta_{trans}^{anode}(x)| + |\eta_{trans}^{cathode}(x)| \quad (\text{III.1})$$

A l'échelle macroscopique, les électrodes sont considérées électrochimiquement actives uniquement à l'interface avec l'électrolyte. Plusieurs études montrent que la zone de réaction électrochimique s'étend sur 10-20 μm dans l'électrode depuis l'interface avec l'électrolyte (Adler, 1998; Kim, 1999; Primdahl and Mogensen, 1997). Pour des électrodes suffisamment épaisses, l'hypothèse simplificatrice que nous faisons ici s'avère donc bien vérifiée. Ce sont ensuite les modèles à l'échelle microscopique qui décrivent les étapes élémentaires des réactions électrochimiques de chacune des électrodes et étudient l'évolution du courant dans l'épaisseur des couches actives, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit. Ces couches actives d'électrode sont donc ramenées dans notre cas à l'interface avec l'électrolyte, où l'équation générale (I.1) présentée dans le chapitre 1 est résolue. Les différents termes de cette équation vont être détaillés ci-après.

(i) Pertes ohmiques η_{ohm}

Les pertes ohmiques sont dues aux résistances électriques ou ioniques des différents matériaux traversés par le courant, et également aux résistances de contact entre les différents éléments qui constituent l'empilement. Le terme η_{ohm} se décompose donc ainsi :

$$\eta_{ohm}(x) = (R_{electrolyte} + R_{cathode} + R_{anode} + R_{contact}) \times |i(x)| \quad (\text{III.2})$$

avec $R_{electrolyte}$ la résistance ionique de l'électrolyte, $R_{cathode}$ et R_{anode} les résistances électroniques de chaque électrode et $R_{contact}$ la résistance de contact du SRU en $\Omega.cm^2$ et i en $A.cm^{-2}$.

Les résistances ioniques et électroniques sont calculées à l'aide des conductivités σ et de l'épaisseur δ de chaque couche.

$$R_{electrolyte} = \frac{\delta_{el}}{\sigma_{ionique}^{el}}, R_{cathode} = \frac{\delta_{ca}}{\sigma_{ca}^{elec}} \text{ et } R_{anode} = \frac{\delta_{an}}{\sigma_{an}^{elec}} \quad (III.3)$$

La résistance de contact $R_{contact}$ dépend quant à elle, en plus de la nature des matériaux, de paramètres tels que la surface des contacts ou des forces compressives appliquées sur le montage pour assurer le serrage de l'ensemble (Boëdec et al., 2012; Dey et al., 2013; Petitjean et al., 2011). La résistance de contact est déterminée expérimentalement à partir de la contribution purement résistive des diagrammes d'impédances électrochimiques (cf. les détails donnés dans le Tableau III.1).

Effet de la pression :

Les chutes ohmiques sont considérées comme indépendantes de la pression car elles sont relatives aux propriétés intrinsèques des matériaux solides (Jensen et al., 2010; Shy et al., 2015). La résistance de contact est également considérée comme constante en fonction de la pression car le serrage de l'empilement est adapté suivant la pression, de manière à maintenir une force de serrage constante en compensant l'effet de fond sur le montage.

(ii) Surtensions réversibles U_{rev}

Les surtensions « réversibles », appelées parfois surtensions de « conversion », correspondent uniquement aux variations de tension induites par la consommation/production des espèces électroactives le long de la cellule. Ces surtensions sont liées aux transformations purement réversibles ou thermodynamiques, c'est à dire sans limitations liées aux processus irréversibles (pertes associées aux cinétiques des réactions électrochimiques ou encore au transport d'espèces dans une électrode poreuse par exemple). Cette variation de tension s'exprime donc par l'équation de Nernst qui dépend de la température T et de l'activité des gaz a_i (Bard and Faulkner, 2001). De plus, elle peut être décrite par trois contributions associées à la tension de circuit ouvert OCV (i.e. $i=0$) et à la modification du potentiel de Nernst pour chaque électrode sous courant.

$$U_{rev}(x) = OCV + \Delta V_{rev}^{anode}(x) + \Delta V_{rev}^{cathode}(x) \quad (III.4)$$

$$OCV = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}^{canal,i=0} (a_{O_2}^{canal,i=0})^{0,5}}{a_{H_2O}^{canal,i=0}} \text{ avec } a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{y_i P_t}{p^\circ} \text{ et } p^\circ = 1 \text{ atm.} \quad (III.5)$$

avec R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et E_0 le potentiel standard de la réaction d'électrolyse.

Dans l'hypothèse où l'écoulement du gaz dans le canal ne génère pas d'irréversibilité, alors la tension réversible peut s'exprimer par les équations (III.4) à (III.6). Selon cette approche, les activités des espèces sont considérées le long du canal de distribution des gaz :

$$\Delta V_{rev}^{anode}(x) = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{O_2}^{canal,i \neq 0}(x)}{a_{O_2}^{canal,i=0}} \text{ et } \Delta V_{rev}^{cathode}(x) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}^{canal,i=0} \times a_{H_2}^{canal,i \neq 0}(x)}{a_{H_2O}^{canal,i \neq 0}(x) \times a_{H_2}^{canal,i=0}} \quad (III.6)$$

Effet de la pression :

Les surtensions réversibles varient en fonction de la pression uniquement à travers l' OCV (eq. (III.5)) où un second terme relatif à la pression apparaît lorsque les activités sont écrites en fonction des fractions molaires y_i des espèces. L' OCV dépend ainsi de trois paramètres indépendants de la nature de la cellule : la température, la pression et la composition initiale des gaz.

$$OCV = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{y_{H_2}^{canal,i=0} (y_{O_2}^{canal,i=0})^{0,5}}{y_{H_2O}^{canal,i=0}} + \frac{RT}{2F} \ln P_t^{0,5} \quad (III.7)$$

Les ΔV_{rev} de chaque électrode ne dépendent quant à eux que de la température, des fractions molaires initiales et du courant (la pression se simplifie au numérateur et dénominateur de l'équation (III.6)). La pression n'influence pas ces contributions thermodynamiques et donc la valeur de courant pour laquelle un taux de conversion de 100 % est atteint.

(iii) Surtensions d'activation η_{act}

Les surtensions d'activation sont des surtensions irréversibles induites pour contrebalancer l'énergie dissipée par le mécanisme réactionnel électrochimique à chacune des électrodes. Elles sont donc représentatives des différents phénomènes qui se produisent dans la couche active des électrodes. À l'échelle macroscopique, la surtension d'activation totale est communément modélisée par une équation de type Butler-Volmer (Ni et al., 2007b; Udagawa et al., 2007). Cette équation traduit rigoureusement un mécanisme réactionnel avec un

transfert de charge simple à une interface électrode/électrolyte (Miomandre, 2011). D'un point de vue purement phénoménologique, cette équation s'avère néanmoins satisfaisante pour simuler le comportement global des électrodes volumiques étudiées. Elle englobe donc à la fois l'extension des réactions dans la couche fonctionnelle mais également les étapes élémentaires de chemins réactionnels complexes :

$$i(x) = i_0^{electrode} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}^{electrode}(x)\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{act}^{electrode}(x)\right) \right] \quad (III.8)$$

avec α le coefficient de transfert ou facteur de symétrie traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique, n le nombre d'électrons échangés pendant le transfert de charge et i_0 la densité de courant d'échange « apparente » de chaque électrode en $A.cm^{-2}$.

En prenant le facteur α égal à 0,5, signifiant que la variation de potentiel d'électrode affecte de manière symétrique la barrière d'activation de la réaction électrochimique considérée dans le sens de l'oxydation et de la réduction, l'expression des surtensions devient la suivante :

$$|\eta_{act}^{anode}(x)| = \frac{RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{|i(x)|}{2i_0^{anode}}\right) \text{ et } |\eta_{act}^{cathode}(x)| = \frac{RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{|i(x)|}{2i_0^{cathode}}\right) \quad (III.9)$$

Les surtensions d'activation dépendent de la microstructure de la couche active des électrodes via les densités de courant d'échange « apparentes » i_0 . Néanmoins, ces données sont difficiles à déterminer physiquement car cela nécessite de connaître, d'une part, la microstructure des électrodes (dont des paramètres tels que le facteur de tortuosité de chaque phase, la surface spécifique des pores ou encore la densité de contact triple TPB) ; d'autre part les mécanismes réactionnels qui ne sont aujourd'hui pas encore parfaitement définis en électrolyse (Adler, 1998; Grondin et al., 2011; Laurencin et al., 2015; Menon et al., 2014). Les densités de courant d'échange i_0 sont donc souvent déterminées expérimentalement (l'équation de Butler-Volmer est ajustée sur des données issues de courbes i-V et/ou SIE). Dans ce modèle, elles ont été fixées pour chaque électrode à partir des données expérimentales sur cellule complète, à 800 °C puis modifiées en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$i_0^{electrode} = A_{800^\circ C}^{electrode} \exp\left(\frac{-E_a^{electrode}}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

avec A le facteur pré-exponentiel calculé grâce à la valeur de i_0 définie à 800°C et E_a l'énergie d'activation.

Cette dépendance en température provient du fait que les différentes réactions élémentaires des mécanismes de réduction/oxydation sont thermiquement activées (Lay-Grindler et al., 2013; Menon et al., 2013).

Effet de la pression :

Comme évoqué dans le chapitre 1, la pression est susceptible d'impacter le mécanisme réactionnel et par conséquent le courant d'échange de l'électrode. Néanmoins, au moment de la rédaction de ce manuscrit, seules deux études sur les matériaux d'électrodes à O_2 sous pression étaient disponibles dans la littérature, et aucune n'a été conduite sur des électrodes à H_2 (Cacciuttolo et al., 2015; Thomsen et al., 2009). Par manque de données expérimentales, il a donc été choisi dans un premier temps de considérer les courants d'échange indépendants de la pression dans le modèle. En d'autres termes, les densités de courant d'échange i_0 ont été maintenues constantes en fonction du paramètre P_T . Notons que la validité de cette hypothèse est bien vérifiée pour des températures supérieures à 800°C puisque les surtensions d'activations sont dans ce cas-là tout à fait négligeables (Usseglio-Viretta, 2015). L'impact de cette simplification pour des températures intermédiaires ($T \leq 800^\circ\text{C}$) reste néanmoins à vérifier et sera discuté à l'aide d'une étude de sensibilité présentée par la suite.

(iv) Surtensions de transport η_{trans}

Les surtensions de transport sont des surtensions irréversibles liées à la résistance que rencontrent les gaz en traversant les électrodes poreuses sous courant. Cette résistance entraîne une différence de composition au travers de l'électrode selon z (pour une même position x le long de la cellule, dans l'épaisseur de l'électrode) entre le canal dans lequel circulent librement les gaz et l'interface électrode/électrolyte où se produit la réaction électrochimique. Ces surtensions sont exprimées par les équations (III.11) :

$$\eta_{\text{trans}}^{\text{anode}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{y_{\text{O}_2}^{\text{canal}, i \neq 0}(x)}{y_{\text{O}_2}^{\text{int}, i \neq 0}(x)} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{trans}}^{\text{cathode}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{int}, i \neq 0}(x) \times y_{\text{H}_2}^{\text{canal}, i \neq 0}(x)}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{canal}, i \neq 0}(x) \times y_{\text{H}_2}^{\text{int}, i \neq 0}(x)} \quad (\text{III.11})$$

avec y^{canal} la fraction molaire d'espèce dans le canal et y^{int} la fraction molaire de l'espèce à l'interface électrode/électrolyte.

Les fractions molaires à l'interface dépendent donc du transport des espèces dans les électrodes poreuses qui est explicité dans la partie suivante. C'est également dans les paragraphes à venir que la dépendance en pression du transport des espèces sera mise en évidence, impliquant donc une dépendance en pression des surtensions de transport.

2.2. Description des phénomènes de transport de matière

Le transport de masse au sein des électrodes poreuses en SOEC est communément décrit par le Dusty Gas Model (DGM) qui prend en compte les flux diffusifs de Stefan-Maxwell et de Knudsen ainsi que le flux convectif. L'équation (III.12) est résolue dans l'épaisseur de l'électrode poreuse en fonction de la position z , pour une position x , le long de la cellule, donnée (Kong et al., 2012; Mason and Malinauskas, 1983; Suwanwarangkul et al., 2003) :

$$\frac{N_i}{D_{i,K}^{eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{i,j}^{eff}} = -\frac{P_T}{RT} \left(\frac{dy_i}{dz} \right) + \frac{-y_i}{RT} \left(\frac{dP_T}{dz} \right) \left(1 + \frac{B_0 P_T}{D_{i,k}^{eff} \mu} \right) \quad (\text{III.12})$$

avec N_i le flux molaire de l'espèce i à travers l'électrode, y_i la fraction molaire de l'espèce i , $D_{i,K}^{eff}$ et $D_{i,j}^{eff}$ les coefficients effectifs de diffusion de Knudsen et de diffusion moléculaire (ils seront explicités dans le paragraphe suivant), P_T la pression totale en Pa, B_0 le coefficient de perméabilité de l'électrode en m^2 et μ la viscosité dynamique des gaz en Pa.s.

Les équations de Stefan-Maxwell permettent de décrire la diffusion moléculaire d'un mélange de plusieurs espèces gazeuses. La diffusion de Knudsen doit être également considérée car nos électrodes présentent un diamètre moyen de pores de l'ordre du libre parcours moyen des molécules gazeuses. Cette condition implique que le flux diffusif n'est pas uniquement piloté par les chocs entre molécules mais aussi par le choc des molécules sur les parois des pores. En d'autres termes, ni le régime de diffusion moléculaire et ni le régime de Knudsen ne sont prédominants de telle sorte que les deux types de transport doivent être considérés dans le modèle (Laurencin and Mougine, 2015). Enfin, le flux convectif appelé aussi flux de perméabilité considère le transport de matière créé par un gradient de pression

totale dans l'électrode. La convection, qui correspond au deuxième terme de la somme de droite de l'équation (III.12), dérive de la loi de Darcy.

À pression atmosphérique, il a été montré que le flux convectif pouvait être négligé devant le flux diffusif beaucoup plus important (Veldsink et al., 1995; Vural et al., 2010). Ce constat s'explique par les très faibles valeurs du coefficient de perméabilité des électrodes (typiquement de l'ordre de 10^{-17} - 10^{-12} m² (Resch, 2008)). De plus, côté électrode H₂, la réaction électrochimique entre l'eau et l'hydrogène est équimolaire. Le flux de molécules d'eau consommées proche de l'interface électrode/électrolyte est compensé par le flux d'hydrogène produit s'échappant de l'électrode. Le flux net molaire est donc nul au travers de l'électrode tandis que le flux net massique est faible. Par conséquent, il n'entraîne pas ou peu d'élévation de la pression totale. Côté électrode à oxygène, l'élévation de pression liée à la libération d'O₂ dans l'électrode est également négligeable comparée à la diffusion (Ackmann et al., 2003; Kim, 1999; Veldsink et al., 1995; Vural et al., 2010). L'équation (III.12) peut donc être simplifiée et devient :

$$\frac{N_i}{D_{i,K}^{eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{i,j}^{eff}} = - \frac{P_T}{RT} \left(\frac{dy_i}{dz} \right) \quad (\text{III.13})$$

Ce travail ayant pour but de comprendre les phénomènes observés en électrolyse haute température liés à la pression, nous nous sommes interrogés sur la validité de cette hypothèse de simplification du flux convectif pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique. En effet, il est important de noter que le coefficient de proportionnalité entre le flux convectif et le gradient de pression totale dépendant de P_T (cf. terme de droite de l'équation (III.12)). Par conséquent, une élévation de la pression de travail est susceptible de favoriser ce flux par rapport à celui de la diffusion.

Pour réaliser cette étude, le transport de masse a été modélisé par deux modèles différents qui, une fois pris en compte dans les surtensions de transport du modèle électrochimique, ont été comparés (cf. Figure III.2). Le premier modèle qui sera présenté ci-dessous correspond à la version simplifiée (sans flux convectif) du modèle DGM donné par l'équation (III.13). Le second modèle considère quant à lui un flux diffusif en parallèle à un flux convectif pour le transport des espèces.

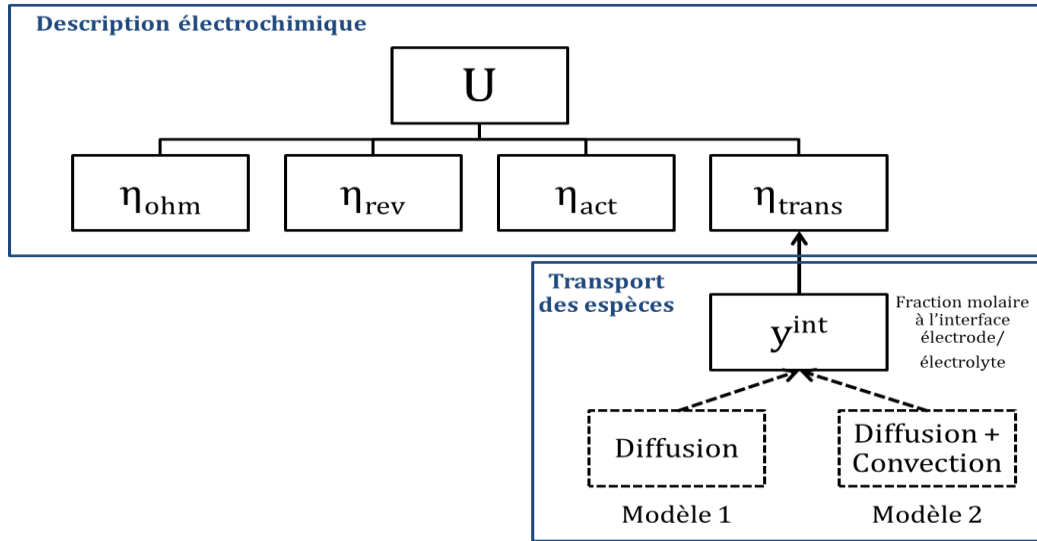


Figure III.2 : Schéma des différents modules qui compose les modèles présentés.

(i) Modèle 1 : transport limité par la diffusion

Dans les électrodes poreuses

Equations de flux

Comme mentionné ci-dessus, le DGM simplifié permet de calculer, selon l'équation (III.13), les fractions molaires des différentes espèces dans l'épaisseur des électrodes poreuses sous l'effet d'un flux diffusif.

Les coefficients de diffusion effective moléculaire $D_{i,j}^{eff}$ et de Knudsen $D_{i,K}^{eff}$ tiennent compte de la microstructure des électrodes, en corrigeant les diffusivités intrinsèques par le rapport entre la porosité ε et le facteur de tortuosité τ (Andreassi et al., 2007; Shi et al., 2007; Todd and Young, 2002) :

$$D_{i,j}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{i,j} \quad \text{et} \quad D_{i,K}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{i,K} \quad (III.14)$$

Le coefficient de diffusion de Knudsen, déterminé à partir de la théorie cinétique des gaz, dépend également du rayon moyen des pores \bar{r} .

$$D_{i,K} = \bar{r} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (III.15)$$

avec M_i la masse molaire de l'espèce i .

Le coefficient de diffusion moléculaire est calculé selon l'expression suivante (Todd and Young, 2002) :

$$D_{i,j} = \frac{0.00143T^{1.75}}{P_T M_{i,j}^{1/2} (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad \text{avec} \quad M_{i,j} = 2 / \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \quad (III.16)$$

avec P_T la pression totale en atm et V_i le volume de diffusion de Füller de l'espèce i (Veldsink et al., 1995).

Conservation de la masse

Afin de vérifier le principe fondamental de conservation de la masse, l'équation (III.17) est posée dans toute l'électrode où aucune réaction n'a lieu.

$$\text{div}(N_i) = 0 \quad (\text{III.17})$$

Conditions limites

Afin de résoudre le système des équations de flux (III.13) et de conservation (III.17), il est nécessaire de se doter de conditions limites. À l'échelle macroscopique, la réaction électrochimique pour chaque électrode est ramenée à l'interface électrode/électrolyte. Par conséquent, le flux de chaque espèce à cette interface est connu et donné par la Loi de Faraday.

$$N_{O_2} = \frac{|i(x)|}{4F} \text{ et } N_{H_2} = -N_{H_2O} = \frac{|i(x)|}{2F} \quad (\text{III.18})$$

Ces conditions limites associées aux fractions molaires dans le canal permettent de résoudre l'équation (III.13) pour chaque espèce et connaître les flux et fractions molaires d'espèce dans les électrodes. L'équation différentielle étant résolue pour chaque espèce sur l'épaisseur de l'électrode étudiée, le résultat dépendra de cette dimension.

Effet de la pression :

Dans cette version simplifiée du DGM, la pression apparaît à deux niveaux : dans l'équation générale (III.13) décrivant l'évolution du flux au sein de l'électrode poreuse et dans le coefficient de diffusion moléculaire décrit par l'équation (III.16). La pression aura donc un impact sur l'évolution des flux et fractions molaires dans les électrodes. On s'attend donc à observer cette influence sur la réponse en tension de la cellule via les surtensions de transport qui dépendent des fractions molaires y_i^{int} à l'interface électrode/électrolyte directement reliées au transport des espèces gazeuses.

Dans le canal

Dans ce modèle, le transport dans le canal a simplement été pris en compte en considérant la variation de fraction molaire pour chaque espèce le long du canal (i.e. la direction x de la Figure III.2). Ces variations, liées à la production/consommation des espèces dans l'électrode sont calculées par le bilan molaire pour chacune des espèces.

$$\frac{dn_i}{dx} = \gamma_i e N_i \quad (\text{III.19})$$

avec n_i le débit molaire en mol.s^{-1} de l'espèce i dans le canal, γ_i le coefficient stœchiométrique égal à $+1$ pour un produit et -1 pour un réactif, e l'épaisseur du canal et N_i le flux molaire au travers de l'électrode en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

(ii) **Modèle 2 : prise en compte du transport par diffusion et par convection**

Dans les électrodes poreuses

Ce second modèle de transport décrit l'évolution des flux diffusifs et convectifs en parallèle au sein des électrodes poreuses. Pour chaque espèce, le flux total est donc la somme des flux diffusifs et convectifs :

$$\vec{N}_i^{tot} = \vec{N}_i^{diff} + \vec{N}_i^{conv} \quad (\text{III.20})$$

Equations du flux diffusif N_i^{diff}

Le flux diffusif est décrit dans ce modèle par l'équation (III.21). Ce modèle, dit des « mélanges moyennés », est différent de celui du DGM (Chen et al., 2016; Kong et al., 2012; Tseronis et al., 2016). Néanmoins, comme pour le DGM, il prend bien en compte les mêmes phénomènes mis en jeu dans les électrodes : diffusion moléculaire et Knudsen. À pression atmosphérique, des résultats très proches de ceux du DGM ont été obtenus. Par conséquent, il a été mis en œuvre dans cette étude. Le choix de ce modèle a été dicté par l'utilisation d'un code commercial (COMSOL) basé sur la méthode des éléments finis. Dans le modèle des « mélanges moyennés », le flux diffusif est donné par la relation suivante :

$$\vec{N}_i^{diff} = \frac{\rho_i}{M_i} D_i^{M,K} \frac{\nabla y_i}{y_i} \text{ avec } y_i = \frac{\omega_i}{M_i} M \quad (\text{III.21})$$

avec y_i la fraction molaire de l'espèce i , ω_i la fraction massique de l'espèce i , ρ_i la masse volumique de l'espèce i et M étant la masse molaire moyenne du mélange d'espèces. Le coefficient de diffusion totale apparent $D_i^{M,K}$ est déterminé de la façon suivante :

$$D_i^{M,K} = \left(\frac{1}{D_i^{M,eff}} + \frac{1}{D_{i,K}^{eff}} \right)^{-1} \text{ avec } D_i^{M,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \times \frac{1-\omega_i}{\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (\text{III.22})$$

où y_j est la fraction molaire de l'espèce j , différente de l'espèce i . $D_i^{M,eff}$ correspond à un coefficient apparent de diffusion moléculaire effective et $D_{i,K}^{eff}$ au coefficient de diffusion de Knudsen effectif (identique à celui calculé pour le DGM).

Equations du flux convectif N_i^{conv}

Le flux convectif, qui dépend directement de la vitesse effective du fluide u dans le milieu homogène équivalent, s'écrit sous la forme :

$$\vec{N}_i^{conv} = \frac{\rho \omega_i}{M_i} \vec{u} \quad (\text{III.23})$$

avec \vec{u} le vecteur vitesse effective.

Pour calculer la vitesse et la masse volumique du fluide au travers de l'électrode poreuse, il est nécessaire d'adjoindre aux équations précédentes la conservation de la quantité de mouvement (eq.(III.24)) pour le fluide dans son ensemble écrite en écriture mixte (tensorielle et vectorielle):

$$\frac{\rho}{\varepsilon^2} ((\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\mu}{\varepsilon} \Delta u_i - \frac{\mu}{3\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_i} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \frac{\mu}{B_0} \vec{u} \quad (\text{III.24})$$

avec p la pression locale et x_i les composantes du vecteur position (x, y, z) .

L'équation (III.24) provient de l'équation de Navier-Stokes appliquée à un milieu homogène équivalent à un milieu poreux. Le terme à gauche de l'égalité est relatif à l'inertie du fluide. Les termes de droite sont, par ordre d'apparition, les gradients: des forces de pression hydrostatique, le divergent des contraintes liées à la viscosité et des contraintes liées à la compressibilité des gaz et finalement la variation de vitesse relative à une variation de pression dans un milieu poreux d'après la Loi de Darcy.

Conservation de la masse

La conservation de la masse au sein des électrodes est décrite sous deux formes distinctes. Tout d'abord, elle est écrite comme précédemment à l'échelle de chacune des espèces pour lesquelles une équation bilan sur tous les flux de transport peut être écrite :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i^{diff} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i^{conv} = 0 \quad (\text{III.25})$$

De plus, comme la vitesse du fluide doit être déterminée, il est nécessaire pour la résolution numérique d'écrire explicitement le bilan à l'échelle du fluide dans son intégralité (pas de différenciation entre les espèces) :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{III.26})$$

On note néanmoins que la somme sur les espèces de l'équation (III.25) est à égale à l'équation (III.26).

Conditions limites

A l'interface électrode/électrolyte, la réaction électrochimique engendre une variation de masse due au transfert de l'oxygène de la cathode à l'anode par conduction ionique à travers l'électrolyte. Le bilan sur les flux s'écrit donc :

$$\vec{N}_{O_2}^{diff} + \vec{N}_{O_2}^{conv} = \frac{i}{4F} \quad \text{et} \quad \vec{N}_{H_2}^{diff} + \vec{N}_{H_2}^{conv} = -(\vec{N}_{H_2O}^{diff} + \vec{N}_{H_2O}^{conv}) = \frac{i}{2F} \quad (\text{III.27})$$

Effet de la pression :

Le flux diffusif dépend de la pression par la masse volumique calculée pour chacune des espèces ainsi que par le coefficient de diffusion moléculaire, identique à celui du modèle 1 de transport.

Le flux convectif est quant à lui impacté par la pression à travers la masse volumique du fluide mais également par la prise en compte des forces de pression hydrostatique.

Dans le canal

Le canal est considéré comme un espace où l'écoulement est libre. Les équations présentées ci-dessus peuvent donc être simplifiées.

Le flux diffusif est toujours pris en compte bien qu'il devienne négligeable devant le flux convectif. Les gaz n'ayant plus à circuler dans des pores les coefficients de diffusion ne dépendent plus de la microstructure et ne sont donc plus corrigés par le ratio de la porosité sur la tortuosité. De plus, la diffusion de Knudsen, relative au choc des molécules sur les parois de pores n'est plus considérée.

Le flux convectif peut être décrit par l'équation de Navier Stokes classique, sans que la porosité ou la perméabilité du milieu ne rentre en jeu. L'équation (III.24) devient donc :

$$\rho((\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \Delta u_i - \frac{\mu}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \frac{\mu}{B_0} \vec{u} \quad (\text{III.28})$$

La conservation de la masse doit toujours être respectée. Les équations (III.25) et (III.26) sont donc toujours valables dans le canal.

Les deux modèles de transport de masse qui viennent d'être décrits, pris en compte dans la description électrochimique du système au travers des surtensions de transport, seront comparés dans la partie II de ce chapitre. On s'attachera à vérifier si les simplifications relatives à la convection faites à pression atmosphérique peuvent être également faites sous pression (ou non).

3. Présentation des modèles en mode co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone

Les simulations effectuées en co-électrolyse sont basées sur un modèle construit sur la même structure que ceux présentés en électrolyse de l'eau, c'est-à-dire une description électrochimique complétée par la description du transport des espèces gazeuses au sein des électrodes poreuses et des canaux. Cependant, des contraintes supplémentaires sont à prendre en compte : une deuxième réaction électrochimique à la cathode transformant le CO_2 en CO et des réactions chimiques dans l'épaisseur du cermet poreux catalysées par le nickel.

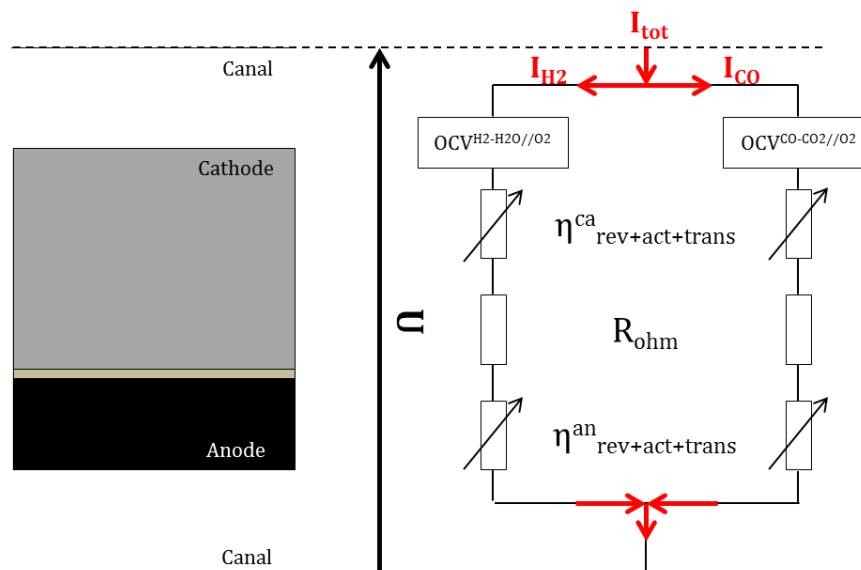


Figure III.3 : Schéma du circuit électrique équivalent en co-électrolyse. Les grilles de collectage dans le canal ne sont pas représentées.

Comme présenté dans le chapitre 1, plusieurs types de modèles existent pour rendre compte des comportements observés expérimentalement en co-électrolyse (Chen et al., 2016; Menon et al., 2013; Ni, 2012a). Dans la continuité des travaux menés au CEA, la démarche de modélisation adoptée reprend celle développée à pression atmosphérique par Jérôme Aicart (Aicart et al., 2014). Celle-ci consiste à considérer d'une part que les réactions électrochimiques s'effectuent simultanément, donnant lieu à un courant I_{H_2} relatif à la réaction

électrochimique du couple H_2/H_2O et un courant I_{CO} lié au couple CO/CO_2 . Un circuit électrique équivalent, donné en Figure III.3, est proposé pour représenter cette configuration. D'autre part, la réaction de Water Gas Shift (Eq. (III.29)) est prise en compte dans l'épaisseur du cermet.

Pour décrire la co-électrolyse en pression, il a néanmoins été nécessaire de compléter cette description par l'ajout des deux réactions chimiques supplémentaires évoquées au chapitre 1 et rappelées ci-dessous: la méthanation (Eq. (III.30)) et le reformage à sec inverse (Eq. (III.31)).



Nous avons fait le choix de considérer les réactions inverses de celles qui se produisent en mode SOFC sous méthane (Kazempoor and Braun, 2014a, 2015; Laurencin et al., 2008b; Li et al., 2013). La réaction de reformage à sec inverse a donc été également prise en compte.

Les équations du modèle de co-électrolyse vont être brièvement décrites par la suite.

3.1. Définition du coefficient de partage des surfaces actives

Le travail de thèse de Jérôme Aicart s'est en partie concentré sur la modélisation de la répartition des courants dans les électrodes de chacune des branches du circuit équivalent de la Figure III.3. A l'échelle de la cellule globale, le circuit présenté implique, par la Loi des nœuds, que le courant total soit égal à la somme des courants de chaque branche.

$$I_{tot} = I_{H_2} + I_{CO} \quad (III.32)$$

En partant de l'hypothèse que les sites actifs occupés par des molécules d' H_2O ne peuvent pas être simultanément disponibles pour que des molécules de CO_2 viennent s'adsorber, le courant sur chaque élément de surface dS peut être exprimé ainsi :

$$i_{tot}dS = i_{H_2}dS_{H_2O} + i_{CO}dS_{CO_2} \text{ avec } dS_{H_2O} = \beta dS \text{ et } dS_{CO_2} = (1 - \beta)dS \quad (III.33)$$

avec β le ratio de répartition de surface compris entre 0 et 1. Si ce ratio est égal à 1, cela signifie que seule l'électrolyse de l'eau est réalisée sur les sites actifs.

Le ratio β est directement relié au pourcentage relatif de H_2O et CO_2 à l'interface électrode/électrolyte et peut donc être exprimé ainsi :

$$\beta = \frac{y_{H_2O}^{int}}{y_{H_2O}^{int} + y_{CO_2}^{int}} \quad (III.34)$$

Cela représente donc, à l'échelle macroscopique, la compétition entre H_2O et CO_2 sur les sites actifs à l'interface électrode/électrolyte où les réactions électrochimiques sont réalisées.

3.2. Description des phénomènes électrochimiques

Les équations définies dans la description électrochimique de l'électrolyse de l'eau restent identiques à condition de bien considérer la surface et le courant pris en compte. On peut donc réécrire l'équation générale décrivant l'évolution de la tension de la façon suivante:

$$U = U_{rev}^{H_2-H_2O//O_2}(x) + R_{ohm}|i_{H_2}(x)| + \left| \eta_{act}^{an,H_2-H_2O//O_2}(x) \right| + \left| \eta_{act}^{ca,H_2-H_2O//O_2}(x) \right| + \left| \eta_{trans}^{an,H_2-H_2O//O_2}(x) \right| + \left| \eta_{trans}^{ca,H_2-H_2O//O_2}(x) \right| \quad (III.35)$$

pour la branche H_2O .

$$U = U_{rev}^{CO-CO_2//O_2}(x) + R_{ohm}|i_{CO}(x)| + \left| \eta_{act}^{an,CO-CO_2//O_2}(x) \right| + \left| \eta_{act}^{ca,CO-CO_2//O_2}(x) \right| + \left| \eta_{trans}^{an,CO-CO_2//O_2}(x) \right| + \left| \eta_{trans}^{ca,CO-CO_2//O_2}(x) \right| \quad (III.36)$$

pour la branche CO_2 .

Les pertes ohmiques entre les deux branches prennent en compte la même résistance totale R_{ohm} égale à la somme des résistances listées dans la partie consacrée à l'électrolyse de l'eau mais varient de par le courant propre à chaque réaction électrochimique étudiée.

Les surtensions réversibles sont réécrites en adaptant les activités aux espèces considérées. Sachant que les deux réactions électrochimiques présentent les mêmes coefficients stœchiométriques, elles possèdent le même nombre de moles échangées ainsi que les puissances appliquées aux activités des gaz. La valeur du potentiel standard E_0 varie suivant le couple électrochimique. Elle sera précisée dans le tableau regroupant toutes les données utilisées pour les calculs, placé après la description des modèles.

Il est intéressant de souligner que le calcul d'un *OCV* théorique en co-électrolyse est plus complexe qu'en électrolyse simple. En effet, dans de nombreuses études la réaction électrochimique liée au CO_2 est négligée, ne considérant que celle d' H_2O . Le CO formé serait seulement issu de la réaction inverse de WGS (RWGS). L'*OCV* serait donc égal à celui calculé uniquement en présence d' H_2 et H_2O (Kazempoor and Braun, 2014a, 2014b). Les travaux de thèse de Jérôme Aicart, sur lesquels nous nous basons, ont précisément démontré que le CO_2 était électrochimiquement actif en co-électrolyse (Aicart et al., 2014, 2015). Il devient donc nécessaire de calculer l'*OCV* différemment. Plusieurs modèles existent dont celui de la théorie des potentiels mixtes inspirée de l'étude des capteurs à oxygène (Stempien et al., 2014). Cette théorie est basée sur une approche locale du calcul de l'*OCV*. Dans notre cas, le calcul de l'*OCV* s'est reposé sur une approche globale en faisant la moyenne de l'*OCV* obtenu pour chaque couple électrochimique dans les quantités à l'équilibre chimique sans courant (et non les quantités initiales qui alimentent la cellule).

Les surtensions d'activation sont calculées via l'équation (III.9) pour chaque branche à partir des courants locaux $i_{\text{H}_2\text{O}}$ et i_{CO_2} . Une densité de courant d'échange « apparente » i_0 est définie pour chaque réaction électrochimique. D'après les résultats obtenus par J. Aicart à pression atmosphérique, la valeur de i_0 à la cathode relatif à la réaction entre le CO_2 et le CO est fixée comme étant 1,51 fois plus petite que celle de la réaction entre H_2O et H_2 . Ce ratio, fixé à l'aide de résultats expérimentaux à 750 et 800 °C, traduit un comportement bien établi dans la littérature selon lequel la réduction du CO_2 en CO est plus difficile que celui de la réduction de H_2O en H_2 pour une même électrode donnée (Ebbesen et al., 2014). Nous verrons par la suite si la valeur de ce ratio permet de retranscrire correctement le comportement observé sous pression avec des cellules différentes de celles utilisées dans la thèse précédente.

Finalement, les surtensions de transport sont calculées dans chaque branche en remplaçant dans l'équation (III.11) les fractions molaires par celles du couple électrochimique étudié. À l'anode où seulement de l'oxygène est libéré par les deux réactions, les surtensions de transport sont identiques pour la branche $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ et la branche CO/CO_2 . À la cathode, le calcul des fractions molaires à l'interface va devoir prendre en compte la diffusion de l'espèce voulue dans un milieu contenant toutes les autres espèces présentes mais aussi considérer les changements de composition dus aux réactions chimiques qui ont lieu dans l'épaisseur du cermet. Ceci est présenté dans le paragraphe suivant.

3.3. Description des phénomènes de transport de matière

Les deux modèles de transport ont aussi été comparés dans ce cas là pour notamment vérifier l'impact de réactions chimiques non équimolaires favorisées sous pression sur le flux convectif. Les équations de flux présentées en électrolyse de l'eau pour décrire le transport de masse restent valables en co-électrolyse sous pression en considérant maintenant à la cathode toutes les espèces suivantes : H_2O , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 et N_2 (s'il y a dilution à l'azote). À l'anode, aucune modification n'apparaît. Les équations relatives à la conservation de la masse et aux conditions limites présentent cependant quelques modifications décrites ci-dessous.

Conservation de la masse

Dans l'épaisseur du cermet, les réactions chimiques viennent modifier le flux des différentes espèces selon le bilan molaire suivant :

$$\text{div}(N_i^{tot}) = r_i \quad (\text{III.37})$$

avec N_i^{tot} le flux molaire total de l'espèce i (égal à N_i^{diff} pour le modèle 1 de transport et $(N_i^{diff} + N_i^{conv})$ pour le modèle 2 de transport) et r_i le taux molaire de formation de l'espèce i .

Ce taux de formation résulte de l'équilibre des réactions chimiques qui se produisent sur la surface spécifique des pores pour la méthanation et le reformage à sec inverse et dans la fraction de vide du cermet pour la WGS. Le taux de formation de chaque espèce peut être écrit comme suivant :

$$\begin{aligned} r_{H_2} &= -3 \times \left(\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{METH}\right) - 2 \times \left(\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{RASI}\right) + \varepsilon \times v_{WGS} \\ r_{H_2O} &= +\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{METH} - \varepsilon \times v_{WGS} \\ r_{CO_2} &= +\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{RASI} + \varepsilon \times v_{WGS} \\ r_{CO} &= -\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{METH} - 2 \times \left(\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{RASI}\right) - \varepsilon \times v_{WGS} \\ r_{CH_4} &= +\frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{METH} + \frac{3\varepsilon}{\bar{r}} v_{RASI} \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

avec $\frac{3\varepsilon}{\bar{r}}$ la surface spécifique des pores calculée à partir de la porosité ε et du rayon moyen des pores \bar{r} et v_X avec $X=METH$, $RASI$ ou WGS la vitesse de réaction de la réaction concernée.

Cette vitesse est exprimée en fonction des constantes cinétiques dans le sens direct et indirect de la réaction et également des pressions partielles des espèces à la puissance des coefficients stœchiométriques. La pression totale intervient donc dans le calcul des vitesses :

$$\begin{aligned}
 v_{WGS} &= k_+^{WGS} x_{H_2} x_{CO_2} P_T^2 - k_-^{WGS} x_{H_2O} x_{CO} P_T^2 \\
 v_{METH} &= k_+^{METH} x_{H_2}^3 x_{CO} P_T^4 - k_-^{METH} x_{H_2O} x_{CH_4} P_T^2 \\
 v_{RASI} &= k_+^{RASI} x_{H_2}^2 x_{CO}^2 P_T^4 - k_-^{RASI} x_{CO_2} x_{CH_4} P_T^2
 \end{aligned} \tag{III.39}$$

Les constantes cinétiques de chaque réaction sont calculées suivant l'énergie d'activation de la réaction E_a^X et la température du système.

$$k_+^X = k_0^X(T) e^{\left(\frac{-E_a^X}{RT}\right)} \text{ et } \frac{k_+^X}{k_-^X} = K_e^X \tag{III.40}$$

k_0 étant la constante pré-exponentielle et K_e la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction.

Les données cinétiques sont données dans le Tableau III.1 en fin de partie I. Elles sont issues :

- Pour la WGS : des travaux de J. Aicart qui valident cette cinétique à pression atmosphérique en co-électrolyse (Lehnert et al., 2000; Morel et al., 2005).
- Pour la méthanation et le reformage à sec inverse: des données utilisées en mode pile à combustible sous méthane car aucune étude cinétique spécifique n'a encore été conduite sur nos matériaux dans les conditions expérimentales de co-électrolyse pression (Girona, 2009; Lehnert et al., 2000; Wei and Iglesia, 2004).

La validation expérimentale permettra de vérifier si les cinétiques employées permettent de simuler des résultats cohérents.

Conditions limites

Les flux d'espèces à l'interface cathode/électrolyte, liés à l'électrochimie, peuvent être réécrits en fonction du courant propre à chaque réaction électrochimique.

$$\begin{aligned}
 N_{O_2} &= \frac{|i_{tot}(x)|}{4F} ; \quad N_{H_2} = -N_{H_2O} = \frac{|i_{H_2}(x)\beta(x)|}{2F} ; \quad N_{CO} = -N_{CO_2} = \frac{|i_{CO}(x)(1-\beta(x))|}{2F} \text{ et} \\
 N_{CH_4} &= N_{N_2} = 0
 \end{aligned} \tag{III.41}$$

Effet de la pression :

Les équations listées ci-dessus montrent un fort impact de la pression sur les cinétiques chimiques, surtout pour les deux réactions mettant en jeu du méthane où la pression est élevée à la puissance quatre. La pression devrait donc, en co-électrolyse, modifier les équilibres chimiques et donc la composition de sortie. Ceci s'ajoute aux effets sur le transport, évoqués en électrolyse de H₂O.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous référerons aux différents modèles présentés de la sorte :

- Modèle 1 : modèle global (électrochimie et transport) dont le transport est décrit par diffusion.
- Modèle 2 : modèle global (électrochimie et transport) dont le transport est décrit par diffusion et convection.

Le mode de fonctionnement (électrolyse ou co-électrolyse), possible pour les deux modèles, sera précisé dans chaque cas étudié.

4. Mise en œuvre numérique

4.1. Logiciels utilisés et modes de résolution associés

Les modèles présentés ci-dessus ont été implémentés dans deux logiciels aux modes de résolution différents mais pour lesquels la même opération est demandée : déterminer le courant pour lequel la somme des surtensions est égale à une tension fixée.

Le modèle 1 en mode électrolyse et co-électrolyse a été mis en place dans Matlab[®]. Il est résolu par différences finies le long de la cellule. En électrolyse, les solutions du DGM simplifié sont obtenues analytiquement alors qu'en co-électrolyse, où le plus grand nombre d'espèce complique le système, elles sont déterminées numériquement par une méthode de Runge-Kutta associée à une méthode de tir (Demailly, 2006).

Pour l'étude de l'effet du flux convectif, le modèle 2 a été mis en œuvre dans le logiciel Comsol[®], en collaboration avec Guilhem ROUX. Les modules du logiciel « Transport d'espèces concentrées » et « Ecoulement d'un fluide en milieu libre et poreux » ont été utilisés. Cet outil a été choisi car il est mieux adapté à la résolution de systèmes d'équations plus complexes. La résolution des équations en deux dimensions s'effectue en éléments finis. Les solveurs ainsi que le mode de résolution de ce logiciel permettent un large gain de temps de calcul, notamment pour le système complexe que représente la co-électrolyse. En effet, ce temps passe de 1h30 pour un unique couple (courant, tension) sur Matlab à 10 sec sur

Comsol. L'emploi de modules préconçus présente néanmoins l'inconvénient de ne pas pouvoir modifier tous les paramètres de calculs. Ainsi, nous avons pu relever qu'il était imposé dans le logiciel Comsol, pour le calcul du flux diffusif du modèle 2 (eq. (III.21)), que la somme des fractions molaires était égale à 1. Or cette condition n'est pas vérifiée par les solutions analytiques de cette équation. Nous nous attacherons à étudier l'impact d'une telle contrainte.

4.2. Maillage de l'empilement

L'utilisation de deux logiciels au mode de résolution différent impose un maillage différent du système étudié dans chaque cas. Le Modèle 1 implémenté sur Matlab est résolu en pseudo 2D c'est-à-dire que la cellule est découpée en maille dans le long de l'axe x et pour chaque position elle est découpée dans son épaisseur suivant l'axe z . 100 mailles ont été définies le long de l'axe x et 100 mailles dans l'épaisseur de l'électrode à H_2 . Le maillage, nécessaire à la résolution du Modèle 2 par éléments finis, a été construit en éléments quadrangles au vu de la géométrie de notre système. Les conditions d'axi-symétrie permettent de tenir compte de la géométrie radiale du domaine modélisé. Il a été vérifié que les résultats obtenus avec ce maillage étaient identiques à ceux calculés avec un maillage en éléments triangle très fins dont le temps de calcul était fortement augmenté.

5. Grandeurs d'entrée des modèles

Tableau III.1 : Paramètres d'entrée des modèles

Paramètres de cellule		
Cell1		
Electrode H₂		
- Epaisseur	500 μm	(Aicart et al., 2015)
- Porosité	ε = 46 %	
- Rayon moyen des pores	$\bar{r} = 1,2 \mu\text{m}$	
Electrolyte		
- Epaisseur	5 μm	
Electrode O₂		
- Epaisseur	20 μm	
- Porosité	ε = 43 %	
- Rayon moyen des pores	$\bar{r} = 1,2 \mu\text{m}$	
Cell2		
Electrode H₂		
- Epaisseur	250 μm	MEB
- Porosité	ε = 25 %	
- Rayon moyen des pores	$\bar{r} = 0,4 \mu\text{m}$	
Electrolyte		
- Epaisseur	5 μm	
Electrode O₂		
- Epaisseur	60 μm	
- Porosité	ε = 34 %	
- Rayon moyen des pores	$\bar{r} = 0,5 \mu\text{m}$	
Conductivité ionique 8YSZ	$\sigma = 466 \cdot \exp(-9934/T) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	(Weber and Ivers-Tiffée, 2004)
Perméabilité des électrodes	$B_0 = 10^{-14} \text{m}^2$	(Resch, 2008)
Paramètres électrochimiques et de transport		
Potentiel standard H₂O/H₂	$E_0^{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -(248300 + 55,7T)/(2F) \text{V}$	(Chase, 1998)
Potentiel standard CO₂/CO	$E_0^{\text{CO}_2/\text{CO}} = -(283112 + 87,4T)/(2F) \text{V}$	(Chase, 1998)
Facteur de symétrie	α = 0,5	
Energie activation cathode	$E_a = 120 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(Usseglio-Viretta et al., 2014)
Energie activation anode	$E_a = 120 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(Ni, 2012a)
Résistance de contact	R_c	*
Paramètres cinétiques		
Méthanation : (données cinétiques pour réaction en sens inverse : CH₄ + H₂O = 3H₂ + CO)	$k_0 = 2,23 \cdot 10^{13} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2} \cdot \text{m}^{-3**}$ $K_e = 1,22 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-26830/T) \text{bar}^2 ***$ $E_a = 225 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1**}$	(Lehnert et al., 2000)
Reformage à sec inverse : (données cinétiques pour réaction en sens inverse : CH₄ + CO₂ = 2H₂ + 2CO)	$k_0 = 2,23 \cdot 10^{13} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2} \cdot \text{m}^{-3**}$ $K_e = 6,59 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-31219/T) \text{bar}^2 ***$ $E_a = 225 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1**}$	(Girona, 2009; Lehnert et al., 2000)
Water Gas Shift :	$k_0 = 1,88 \cdot 10^8 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2} \cdot \text{m}^{-3}$ $K_e = 0,0239 \cdot \exp(4097,165/T) ***$ $E_a = 103,8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(Lehnert et al., 2000)
Autres		
Constante de Faraday	F = 96485 C.mol ⁻¹	
Constante de gaz parfait	R = 8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
Hauteur canal	0,5 mm	

* La résistance de contact peut être déterminée par spectroscopie d'impédance. À partir de la valeur de résistance série, elle est déterminée en soustrayant la résistance des différentes couches de matériaux de la cellule grâce aux données présentes dans ce tableau selon l'équation suivante :

$$R_{contact} = R_s - R_{electrolyte} - R_{cathode} - R_{anode} \quad (\text{III.42})$$

Les valeurs de R_c seront précisées par la suite.

** Les valeurs de E_a et k_0 ont été pris identiques car d'après les travaux de Wei *et al.* les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le reformage de CH_4 par le CO_2 ou H_2O sont rigoureusement identiques car les deux réactions de reformage présentent les mêmes propriétés cinétiques sur les matériaux à base de Ni (Wei and Iglesia, 2004). Les valeurs des paramètres cinétiques du vaporeformage de CH_4 ont donc été prises en compte pour la réaction de reformage à sec (Girona, 2009; Lehnert et al., 2000).

*** Loi d'Arrhenius déterminée par interpolation des données (K_e , T) disponibles.

II. Etudes comparatives des différents modèles dans chacun des modes

Afin de pouvoir simuler des comportements en pression de façon la plus prédictive possible, ce travail s'est attaché à étudier un modèle de transport de masse prenant en compte la diffusion et la convection (Modèle 2) pour vérifier la validité, en pression, des hypothèses de simplification formulées originalement à pression atmosphérique (appliquée dans le Modèle 1). Le Modèle 2 étant résolu avec un mode de résolution et un logiciel différent du Modèle 1, développé depuis plusieurs années au laboratoire, plusieurs vérifications sont nécessaires pour le valider. Cette partie s'attachera donc à valider, dans un premier temps, à pression atmosphérique, les résultats obtenus en électrolyse et co-électrolyse par le Modèle 2 mis en place dans Comsol. Les résultats attendus doivent être équivalents à ceux du Modèle 1. Dans un second temps, les modèles seront comparés en pression pour voir l'effet de la convection dans ces conditions. Les comparaisons seront effectuées tant à l'échelle des performances globales (performances au travers des courbes de polarisation) que locales (évolution des compositions le long du rayon de la cellule).

1. Validation à pression atmosphérique

1.1. Performances globales

Les Figure III.4 et Figure III.5 représentent, en noir, les courbes de polarisation à pression atmosphérique simulées pour le Modèle 1 et le Modèle 2 en électrolyse et co-électrolyse respectivement. Elles ont été tracées pour une microstructure représentative de la cellule Cell2 dans les conditions définies de référence pour chaque mode dans le chapitre précédent. Dans les deux modes, les deux modèles donnent des valeurs d'*OCV* très proches et des courbes qui se superposent dans la partie linéaire. Dans la zone non linéaire correspondante au courant limite, un léger décalage est observé entre les modèles tant en électrolyse qu'en co-électrolyse. En effet, le Modèle 2 conduit, à un potentiel de travail 1,4 V, à un taux de conversion supérieur de 2 % pour chaque mode. Cette valeur reste pour autant très faible et nous pouvons donc considérer que les modèles 1 et 2 donnent des résultats similaires à pression atmosphérique. La prise en compte ou non du flux visqueux ou le choix entre les deux modèles de diffusion n'a pas une influence significative sur la réponse i-V de la cellule à pression atmosphérique.

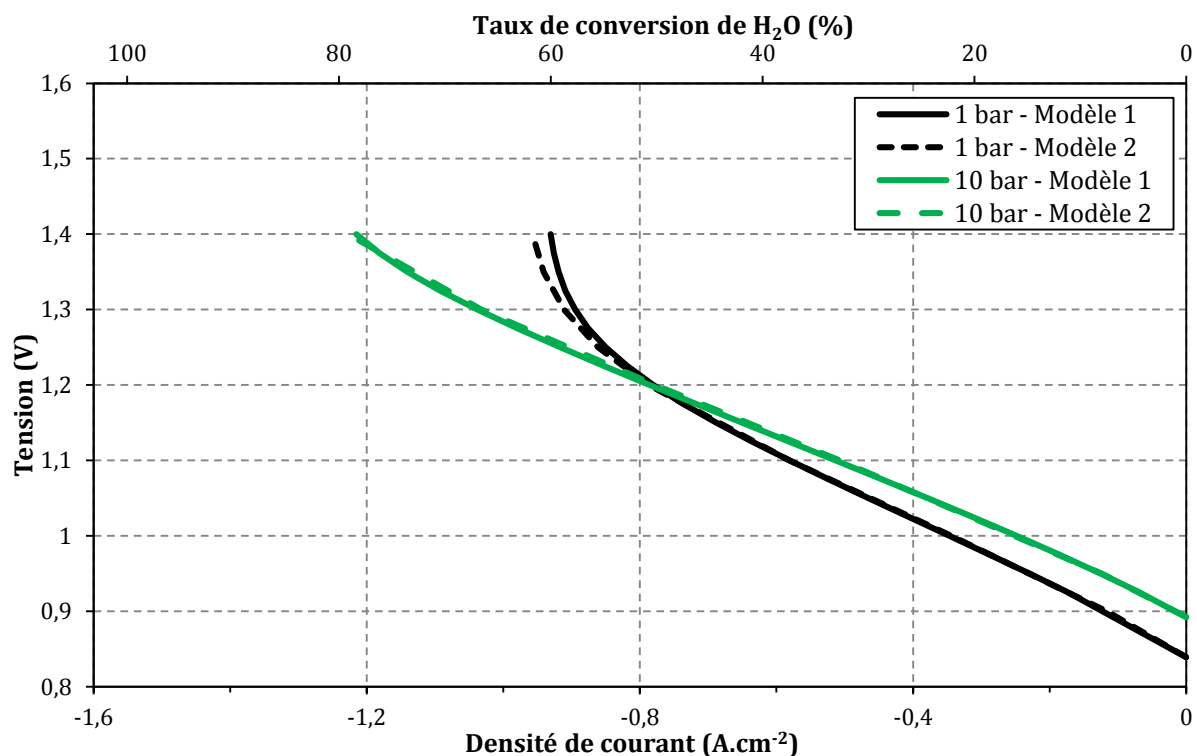


Figure III.4 : Courbes de polarisation en électrolyse simulées par le Modèle 1 (traits pleins) et le Modèle 2 (tirets) avec les paramètres de microstructure de la Cell2 à 1 et 10 bar (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C).

Le courant limite est la zone la plus influencée par le transport de masse sur une courbe de polarisation, comme cela a été présenté au chapitre 1. Les espèces sont consommées/produites en grande quantité et des phénomènes de limitation dus au transport pour approvisionner/libérer les sites réactifs apparaissent. Les deux modèles présentés étant différents principalement de par le transport de masse, nous allons en premier lieu étudier la part de la convection dans le résultat observé.

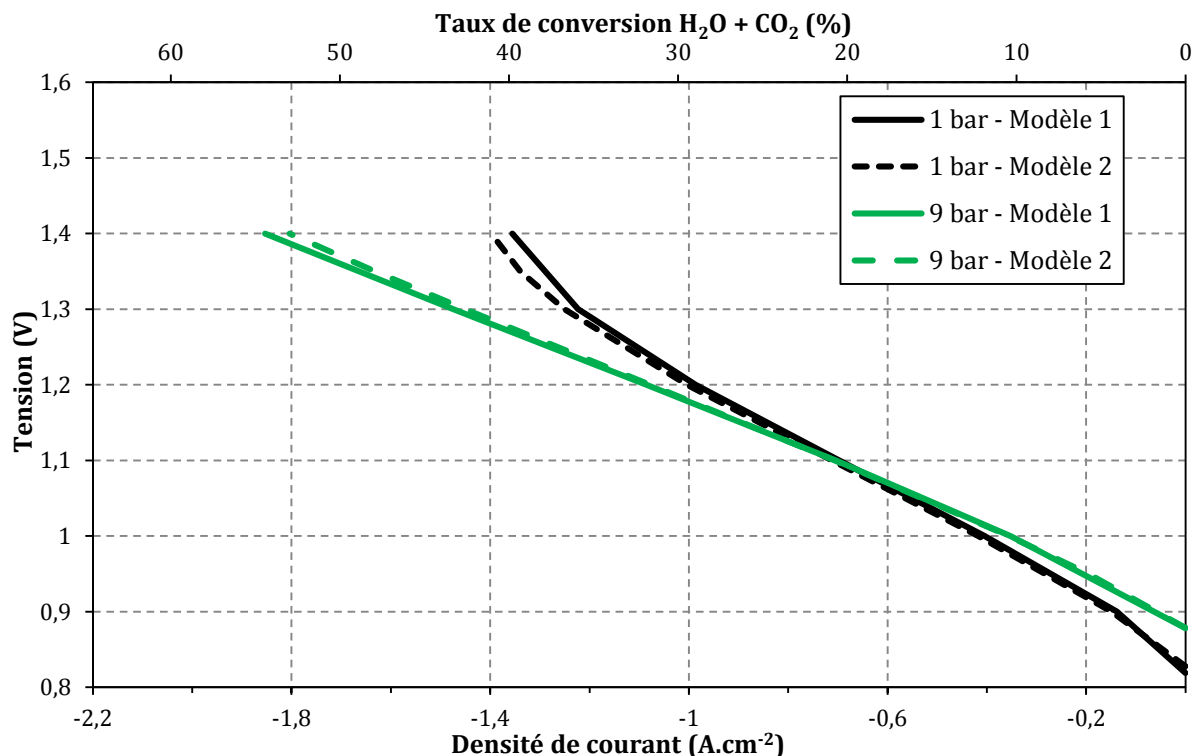


Figure III.5 : Courbes de polarisation en co-électrolyse simulées par le Modèle 1 (traits pleins) et le Modèle 2 (tirets) avec les paramètres de microstructure de la Cell2 à 1 et 9 bar (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C).

Pour cela, nous avons choisi de faire varier un paramètre influençant le flux convectif et étudier l'impact sur l'intensité du courant limite. Les Figure III.6 et Figure III.7 montrent la variation du courant calculé par le Modèle 2 à 1,4 V en fonction de la perméabilité des électrodes poreuses. Les courbes noires sont tracées à 1 bar. Plusieurs débits ont été étudiés pour valider les résultats. Dans les deux modes de fonctionnement et pour les trois débits étudiés, la modification de la perméabilité entre 10⁻¹⁷ m² et 10⁻¹² m² n'a aucun impact sur les performances électrochimiques de la cellule. Ces valeurs correspondent à la gamme de données disponibles dans la littérature pour le type de matériau étudié dans cette thèse (Resch, 2008). Le flux convectif ne semble donc pas limiter le transport de masse. Cependant de si

faibles perméabilités semblent bloquer le flux convectif, comme attendu à pression atmosphérique, assurant ainsi un transport des espèces gazeuses uniquement par diffusion.

Pour mieux identifier le rôle de la convection, bien que non représentatif de la réalité pour ce type de matériaux, le domaine de perméabilités étudiées a été étendu afin de déterminer à partir de quelles perméabilités le flux convectif ne devenait plus négligeable. Il semblerait qu'à partir de 10^{-10} m^2 en électrolyse et 10^{-9} m^2 en co-électrolyse, il y ait un flux convectif suffisant pour assurer le transport des espèces et ainsi améliorer les performances des électrodes. Cette amélioration est d'autant plus grande que le débit est important et que la pression est plus faible. En effet, comme vu au chapitre précédent, le courant limite apparaît à de plus faibles taux de conversion pour des débits plus élevés. Il y a donc un réservoir d'espèces disponibles n'ayant pas encore réagi plus important. Ces espèces sont alors capables de prendre les chemins de transport apparues à plus fortes perméabilités. Il est intéressant de remarquer que comme pour les faibles perméabilités, une asymptote de courant est obtenue pour les fortes valeurs de B_0 . Dans ce cas, le transport n'est plus limitant et donc les performances n'évoluent plus.

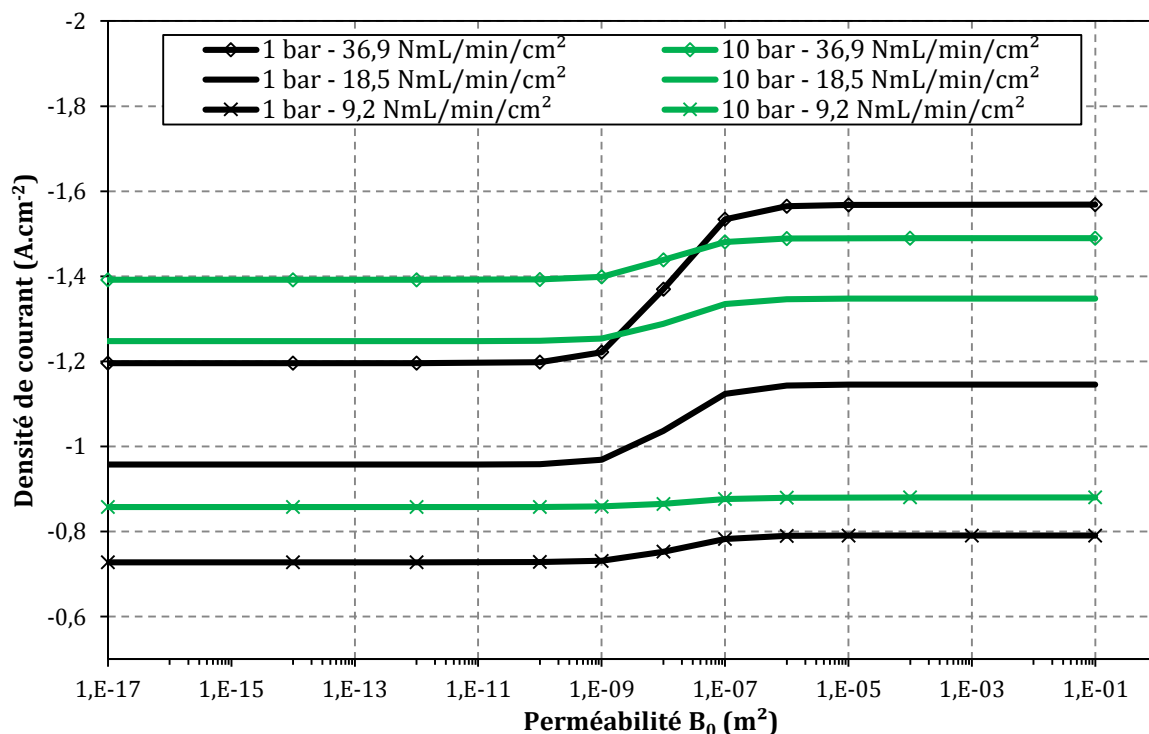


Figure III.6 : Evolution de la densité de courant simulée en électrolyse à 1,4V par le Modèle 2 en fonction de la perméabilité des électrodes poreuses (microstructure Cell2, 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, débit d'air x2 à l'anode, 800 °C).

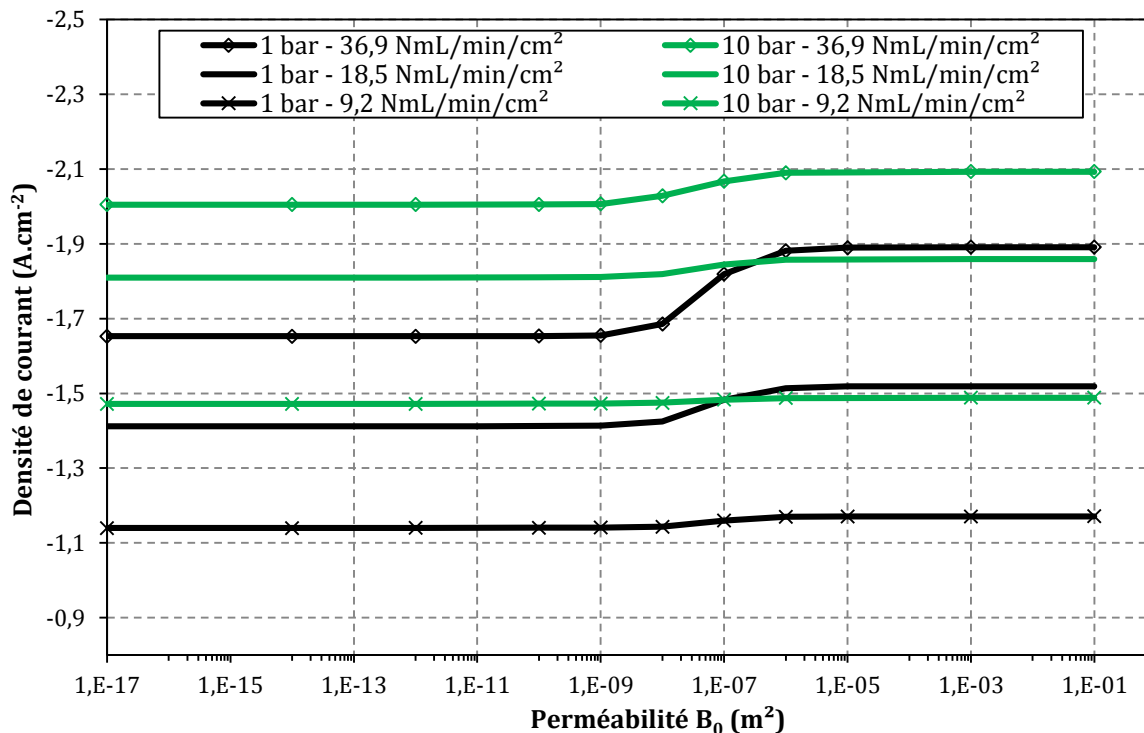


Figure III.7 : Evolution de la densité de courant simulée en co-électrolyse à 1,4 V par le Modèle 2 en fonction de la perméabilité des électrodes poreuses (microstructure Cell2, 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, débit d'air x2 à l'anode, 800 °C).

Comme attendu, le résultat présenté ci-dessus montre donc que l'hypothèse qui néglige le flux convectif à pression atmosphérique est valide. Il n'y a donc aucune raison d'avoir des courbes de polarisation qui diffèrent entre les deux modèles, même dans la gamme des courants limites. L'écart observé peut cependant s'expliquer, d'une part, par la description différente du transport diffusif entre les deux modèles, d'autre part, l'écart peut être attribué au fait d'être en 2D pour le Modèle 2 alors que le Modèle 1 est résolu en pseudo 2D. De plus, la condition d'avoir la somme des pressions partielles égale à 1 imposée par Comsol pour résoudre le transport de masse n'est pas respectée par les solutions analytiques en électrolyse ou numériques en co-électrolyse employées pour le Modèle 1 sur Matlab. Ceci entraîne une légère différence entre les flux calculés au sein des électrodes poreuses, accentuée aux forts courants où le transport de masse est limitant. Il convient néanmoins de préciser que cette contrainte, subie dans le Modèle 2, a été minimisée par le choix de l'espèce « tampon » (calculée automatiquement en faisant $1 - \sum_{i=1} p_i$) donnant les résultats les plus proches de ceux calculés par le Modèle 1. Il s'agit de N₂ en électrolyse car l'espèce est non réactive et le CO en co-électrolyse. En effet, ne disposant pas d'espèce neutre dans le système étudié en co-électrolyse, le choix d'une espèce « tampon » réactive a précautionneusement été fait. Il est important de prévenir les lecteurs de ce manuscrit, éventuels futurs usagers de Comsol, que

des problèmes numériques de convergence peuvent être rencontrés. Cela nécessite une vérification accrue de la cohérence des pressions partielles calculées. La correspondance entre résultats simulés et expérimentaux sera montrée par la suite.

Afin de valider complètement l'utilisation du Modèle 1 et du Modèle 2 à pression atmosphérique, correspondant dans un même temps à l'emploi de deux logiciels et modes de résolution, sur les performances globales de la cellule, il est nécessaire de s'intéresser à la composition des gaz de sortie en co-électrolyse. La Figure III.8 représente les fractions molaires de sortie en pourcentage en fonction de la tension de cellule. Globalement, une bonne correspondance entre les deux modèles est observée. Les prédictions pour le couple CO_2/CO sont très similaires tandis que celles pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ diffèrent légèrement, et ce d'autant plus que la tension augmente. La différence atteint presque 10 % pour H_2 à 1,4 V. Cet écart peut, comme précédemment, être justifié par les différences entre les outils numériques. L'impact sur l'électrochimie semble néanmoins limité au vu de l'écart entre les courbes de polarisation de la Figure III.5.

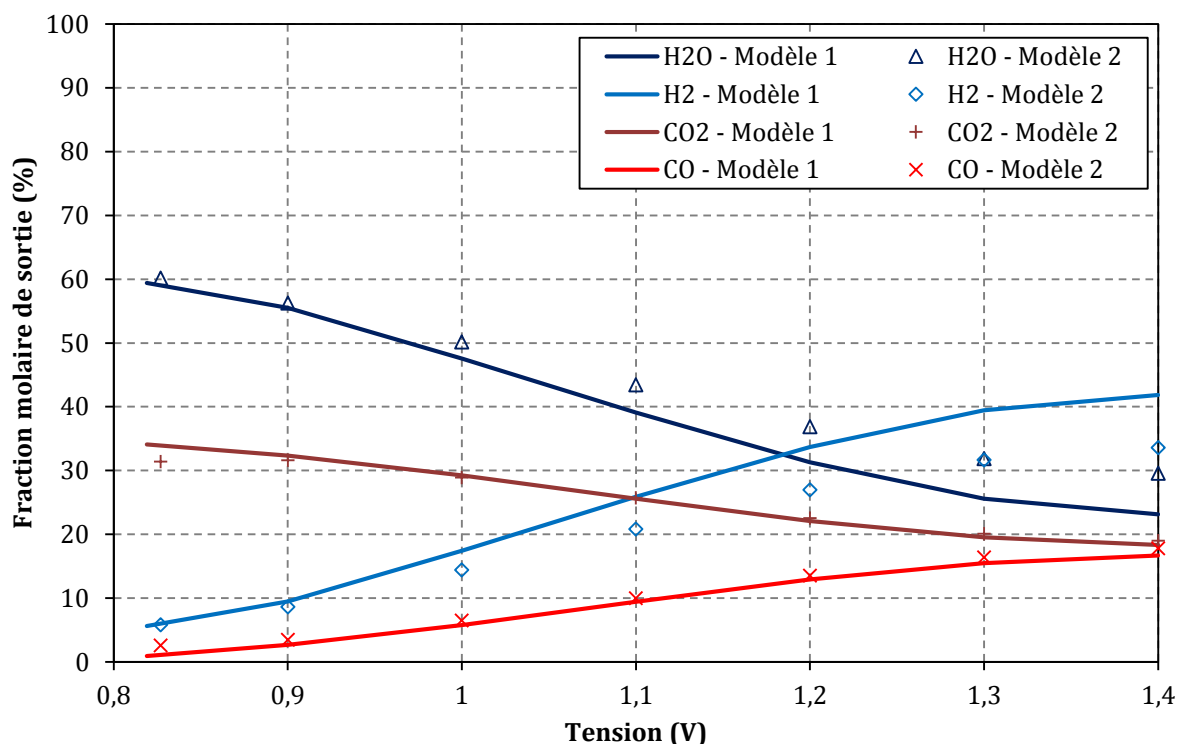


Figure III.8 : Evolution des fractions molaires de sortie en fonction de la tension simulées par les modèles 1 et 2 en co-électrolyse (microstructure Cell2, $18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

1.2. Répartition le long de la cellule

La validation des modèles et des outils numériques dans lesquels ils sont implémentés passe également par l'échelle locale. Les Figure III.9 et Figure III.10 correspondent à l'évolution des fractions molaires le long du rayon de la cellule à l'interface cathode/électrolyte. Ces évolutions ont été tracées à 1,3 V où de légères différences sont présentes sur les performances globales entre les deux modèles.

En mode électrolyse, comme attendues, les mêmes tendances sont observées entre le Modèle 1 sur Matlab et le Modèle 2 sur Comsol. Pour les espèces actives, les valeurs sur le périmètre extérieur de la cellule sont beaucoup plus proches que vers le centre de la cellule, zone où les gaz sont injectés. Un écart de 7 % minimum est observé entre les deux courbes relatives à l'azote. La différence plus importante pour cette espèce peut s'expliquer par le fait qu'elle soit l'espèce « tampon » du Modèle 2, sans qu'il n'y ait de conséquences significatives sur les performances globales de la cellule.

En mode co-électrolyse, les mêmes tendances sont observées. Les écarts sont majoritaires en entrée de cellule alors que très faibles en sortie. L'H₂O et le CO₂ présentent les différences les plus importantes.

Il y a donc des différences à l'interface, entre les deux modèles, dues à la variation de résolution du transport de masse. Les répercussions sur les performances globales restent minoritaires à l'échelle des cellules étudiées validant ainsi l'emploi des Modèle 1 et Modèle 2 à pression atmosphérique en électrolyse et co-électrolyse.

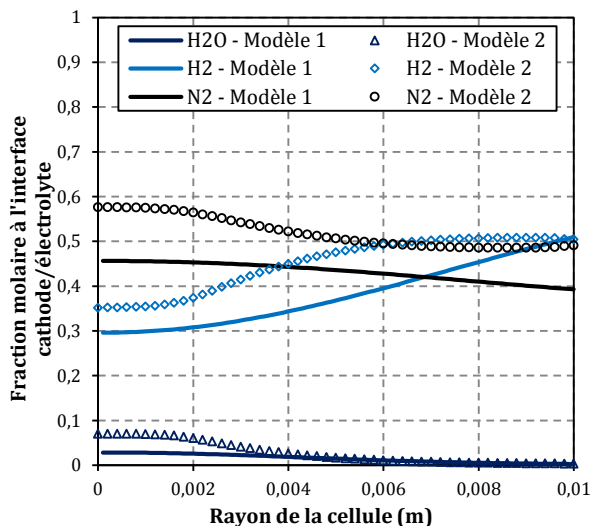


Figure III.9 : Evolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 1 bar en électrolyse.

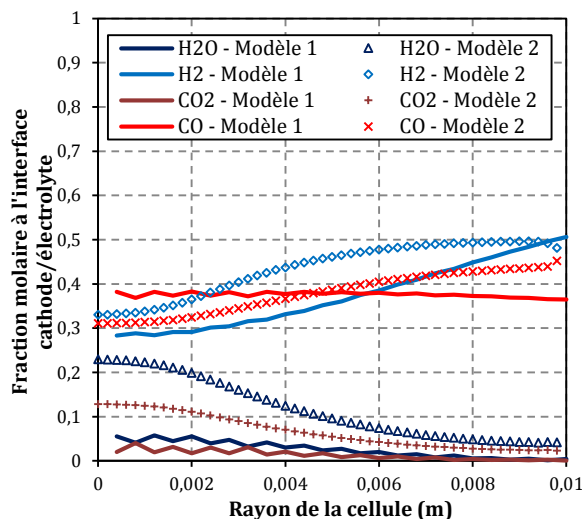


Figure III.10 : Evolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 1 bar en co-électrolyse.

2. Validation sous pression

2.1. Performances globales des cellules

Les courbes de polarisation des deux modèles à 10 bar en mode électrolyse sont présentées sur la Figure III.4. Les simulations donnent des résultats similaires tout le long de la courbe de polarisation. Le flux convectif ne semble donc pas avoir d'effet dans les conditions étudiées. En effet, le courant limite est amélioré avec la pression c'est-à-dire qu'il y a essentiellement un meilleur transport de masse dans les électrodes poreuses (surtensions de transport diminuées). La concordance entre les deux modèles laisse penser que la dépendance en pression du flux diffusif est suffisante pour justifier cette amélioration.

L'influence de la perméabilité sur le courant a tout de même été étudiée. Les résultats présents sur les Figure III.6 montrent bien que dans tous les cas, la perméabilité n'a aucun impact sur le courant simulé à 1,4 V dans le domaine de perméabilité propre à nos matériaux.

En mode co-électrolyse, les deux modèles ont été comparés à 9 bar, faute de convergence du Modèle 1 à des pressions supérieures liée à des problèmes numériques. Les courbes de polarisation représentées sur la Figure III.5 sont similaires entre les deux modèles indiquant que dans nos conditions de simulation, le flux convectif n'impacte pas les performances électrochimiques en mode co-électrolyse sous pression. De même qu'en mode électrolyse, la modification de la perméabilité des électrodes dans la gamme de valeurs rencontrées dans la littérature n'a aucune influence sur le courant limite, comme le montre la Figure III.7. Le transport des espèces gazeuses semble donc assuré, dans les deux modes, à pression atmosphérique et sous pression, par le flux diffusif.

Comme cela a été fait à 1 bar, la comparaison entre la composition du gaz de sortie entre les deux modèles a été réalisée pour le mode co-électrolyse sous pression. La Figure III.11 permet de constater que les simulations des fractions molaires de sortie pour chaque espèce en fonction de la tension sont très similaires. Un meilleur accord entre les fractions molaires de H_2O et H_2 est même observé qu'à pression atmosphérique. Cependant, à forte tension, un écart sur le CH_4 est présent. La quantité simulée par le Modèle 2 est inférieure à celle calculée par le Modèle 1.

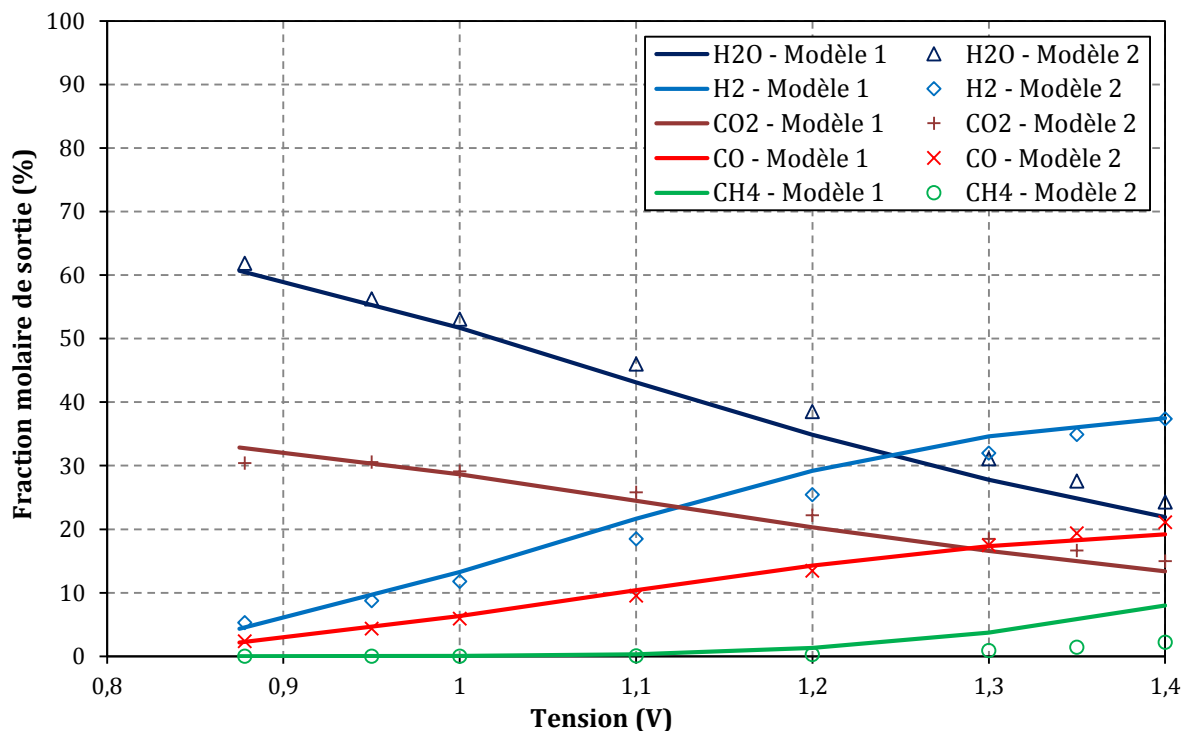


Figure III.11 : Evolution des fractions molaires de sortie en fonction de la tension simulées par les modèles 1 et 2 en co-électrolyse à 9 bar (microstructure Cell2, 18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C).

2.2. Répartition le long de la cellule

À l'échelle locale, la très bonne correspondance des courbes de polarisation à 1,3 V se traduit par un meilleur accord à 10 bar en mode électrolyse et 9 bar en mode co-électrolyse entre les fractions molaires à l'interface électrode/électrolyte qu'à pression atmosphérique, comme le montre les Figure III.12 et Figure III.13. Les légères différences observées s'expliquent de la même manière que précédemment à savoir par la résolution du transport de masse par diffusion sensiblement différente entre les deux modèles ou encore simplement les différences de maillage et résolution entre les logiciels.

Cette partie vient donc apporter deux éléments importants pour la suite de ces travaux. La convection n'entre pas en jeu dans le transport de masse au sein des électrodes poreuses à pression atmosphérique, comme décrit dans la littérature, et n'a pas non plus d'impact à 9 ou 10 bar. Ce résultat peut facilement être étendu aux pressions comprises entre 1 et 10 bar mais également à celles supérieures à 10 bar. En effet, l'équation (III.24) traduisant le flux convectif ne laisse pas présager d'un changement brutal de comportement aux pressions élevées. De plus, la présence de réactions chimiques en co-électrolyse n'a pas non plus d'incidence sur l'apparition d'un flux convectif important.

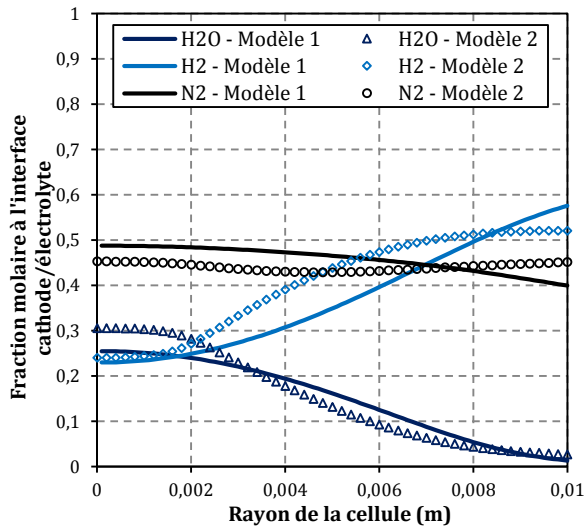


Figure III.12 : Evolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 10 bar en électrolyse.

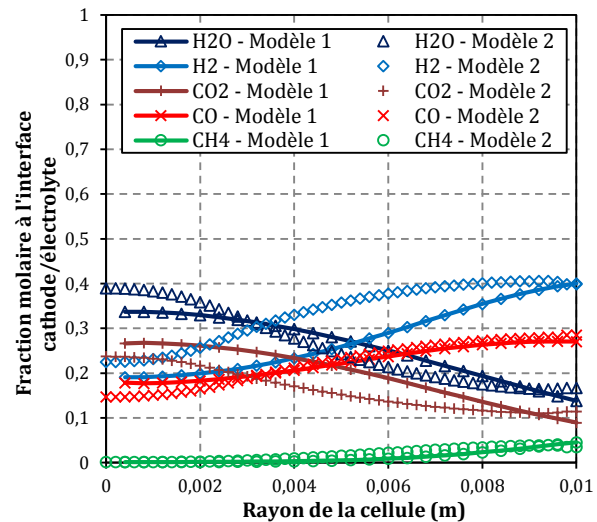


Figure III.13 : Evolution des fractions molaires le long de l'interface cathode/électrolyte à 1,3 V et 9 bar en co-électrolyse.

III. Validation des modèles sur la base des données expérimentales

Maintenant que la cohérence des résultats entre les modèles et logiciels est assurée, il est nécessaire de valider les simulations au regard des données obtenues expérimentalement. La partie suivante s'attachera donc, en se basant sur les résultats présentés au chapitre 2 de ce manuscrit, à comparer les données expérimentales aux données simulées. Le modèle 1 a été principalement utilisé pour les simulations en électrolyse car elles ont été réalisées en premier pendant cette thèse. En co-électrolyse, le modèle 2, beaucoup plus rapide que le modèle 1, a été privilégié.

Pour cela une démarche en deux temps a été adoptée. Tout d'abord les paramètres inconnus nécessaires aux simulations ont été déterminés en ajustant les courbes de polarisation en électrolyse de l'eau à pression atmosphérique. Puis finalement les simulations ont été réalisées à 10 bar sans effectuer aucune modification des paramètres, en électrolyse puis en co-électrolyse.

1. Validation à pression atmosphérique et détermination des paramètres inconnus

Le Tableau III.1 présenté précédemment rassemble tous les paramètres d'entrée des modèles. Comme cela a été détaillé, de nombreuses valeurs sont issues de la littérature. Un

certain nombre de paramètres ont pu être mesurés. Ainsi, les fractions volumiques et rayons moyens des différentes phases ont été estimés à l'aide de micrographies MEB. De plus, la valeur de la résistance de contact R_c nécessaire au calcul des pertes ohmiques peut être recalculée pour chaque essai à partir des mesures en SIE. Ce n'est donc pas une inconnue bien qu'elle doive être fixée lors de simulations autres que dans les conditions étudiées expérimentalement. Comme déjà mentionné auparavant et vérifié expérimentalement par les valeurs de résistance série R_s , la résistance de contact R_c qui dépend de la température sur notre banc de test, ne varie pas avec la pression.

Il reste néanmoins quatre paramètres supplémentaires qui n'ont pu être mesurés. Par conséquent, ces paramètres ont été estimés en ajustant les courbes de polarisation simulées à celles obtenues expérimentalement à pression atmosphérique. Ces paramètres sont : les facteurs de tortuosité de chacune des électrodes poreuses τ_{anode} et $\tau_{cathode}$ et les densités de courant d'échange i_0^{anode} et $i_0^{cathode}$ de chaque électrode.

Dans le cas de la Cell1, les facteurs de tortuosité et les densités de courant d'échange ont été conservés identiques à ceux ajustés par Jérôme Aicart sur le même type de cellule (Aicart et al., 2015). Ces paramètres étant directement liés à la microstructure des électrodes, il semble logique de les conserver au vu des bons résultats obtenus dans le travail précédent. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III.2. Le résultat de la simulation obtenu à 1 bar en électrolyse est représenté sur la Figure III.14. Une bonne corrélation entre la courbe de polarisation expérimentale et celle simulée est observée à l'OCV puis sur la partie linéaire. Toutefois le modèle surestime le courant limite avec à 1,3 V un taux de conversion supérieur de 10 % à celui mesuré lors de l'essai PM04. Ce comportement, déjà observé par Jérôme Aicart, pourrait être expliqué par des incertitudes sur l'estimation des paramètres de microstructure ou bien des mécanismes réactionnels ayant lieu sous fortes polarisations (Aicart et al., 2015). En effet, Laurencin *et al.* ont montré, dans une étude sur les micro-modèles, qu'il pouvait y avoir un changement de chemin réactionnel selon la polarisation de l'électrode à O_2 (composée de MIEC) (Laurencin et al., 2015). Par ailleurs, ces modèles montrent clairement que la surtension d'activation n'est pas parfaitement décrite par une simple équation de type Butler-Volmer. Ces phénomènes indiquent qu'à l'échelle macroscopique, l'utilisation d'une densité de courant d'échange i_0 constante le long de la courbe de polarisation associée à une équation simple de type Butler-Volmer n'est pas totalement valide.

Tableau III.2 : Paramètres d'entrée du modèle en électrolyse en fonction des mesures expérimentales à pression atmosphérique.

	Cell1	Cell2 - PM07	Cell2 - PM17
R_c^a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,116	0,159	0,116
τ cathode	7,8 ^c		15 ^b
τ anode	4 ^c		10 ^b
i_0 cathode ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2,24 ^c		1,68 ^b
i_0 anode ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2,08 ^c		1,56 ^b

^a Déterminé par SIE.

^b Ajusté à l'aide des courbes de polarisation expérimentales à pression atmosphérique.

^c Défini par (Aicart et al., 2015).

Dans le cas de la cellule de type Cell2, les facteurs de tortuosité et les densités de courant d'échange ont été déterminés à pression atmosphérique à partir de l'essai PM07, premier essai obtenu chronologiquement. Il est important de préciser que pour les facteurs de tortuosité, l'attention s'est principalement portée sur celle de la cathode. En effet, le facteur de tortuosité intervient au niveau du modèle dans le transport de masse au sein des électrodes poreuses. Les limitations liées à la diffusion dans une cellule à cathode support (CSC) sont majoritairement relatives à la cathode, beaucoup plus épaisse que l'électrode à oxygène. Les propriétés microstructurales de l'anode n'ont donc que peu d'impact sur les performances de la cellule. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau III.2 et la comparaison des données expérimentales et simulées sont tracées sur la Figure III.15. Il y a un très bon accord entre les courbes à pression atmosphérique pour l'essai PM07. Il convient néanmoins de noter que les facteurs de tortuosité estimés ont des valeurs sensiblement plus élevées que celles trouvées dans la littérature (Laurencin and Mougin, 2015). Plusieurs explications sont possibles. La cathode de la Cell2 présente une microstructure particulière par rapport aux cermets généralement décrits dans la littérature car elle ne possède pas de couche fonctionnelle distincte de la couche support (qui assure la robustesse mécanique et une bonne diffusion des gaz). En effet, comme mentionné dans le chapitre 1, la microstructure des couches fonctionnelles est beaucoup plus fine pour augmenter la quantité de points triples (TBPs) où se produit la réaction électrochimique. Comme on peut le voir sur les coupes polies présentées dans le chapitre 2 (Figure II.1 et Figure II.2), la Cell2 présente cette caractéristique sur toute son épaisseur où la porosité est relativement faible (25 %) et les pores petits (0,4 μm contre 1,2 μm pour la Cell1). Le facteur de tortuosité de ce type de microstructure est donc plus élevé que celle des couches supports classiques (Laurencin and Mougin, 2015).

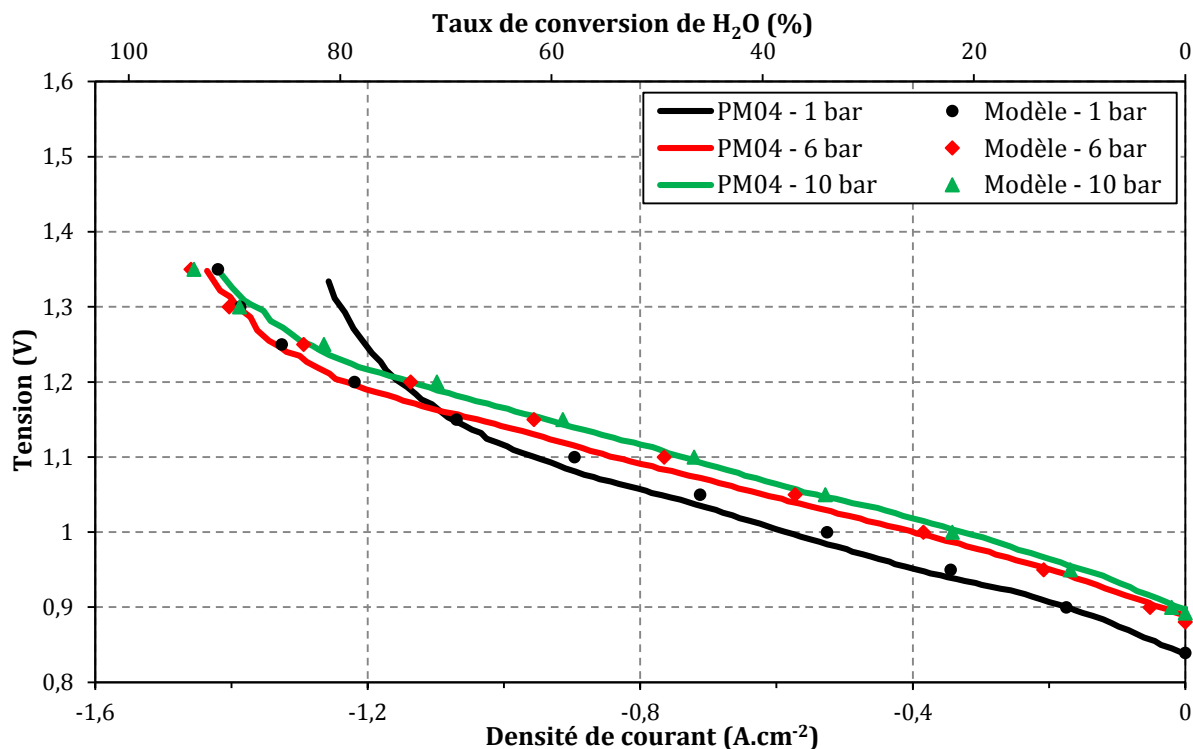


Figure III.14 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell1 - essai PM04) en électrolyse à 1, 6 et 10 bar ($18,5 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $H_2O/H_2/N_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Modèle 1).

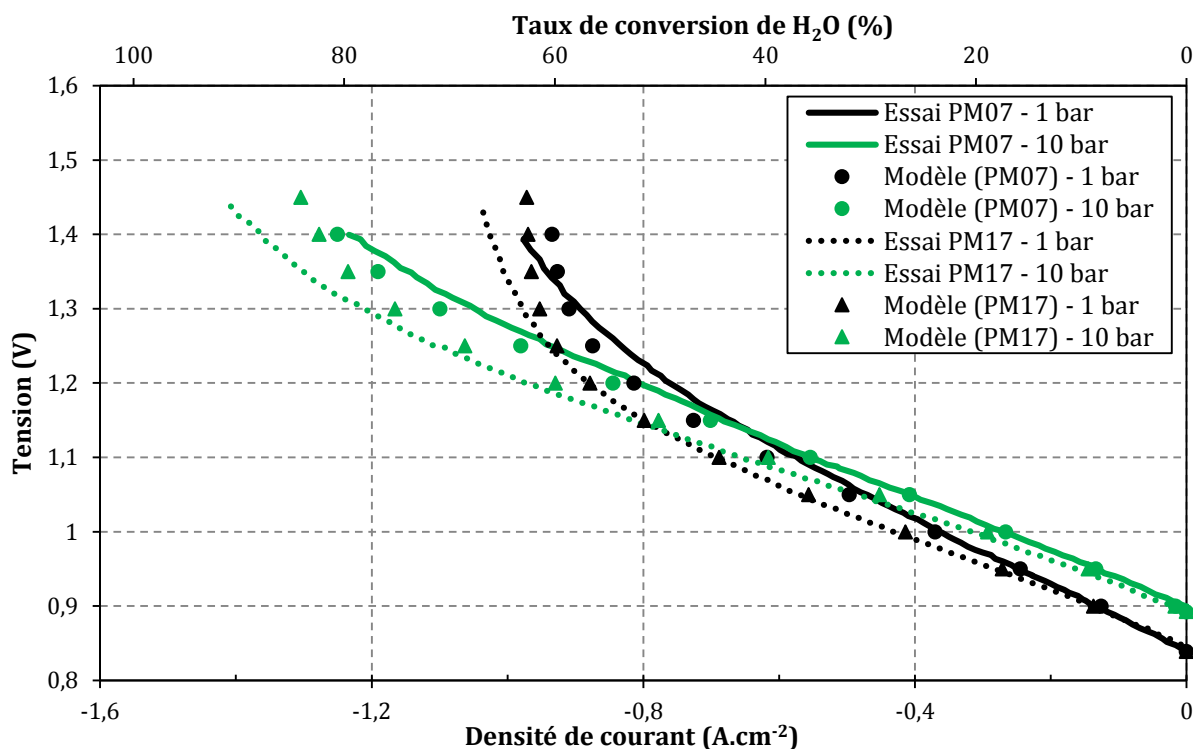


Figure III.15 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essais PM07 et PM17) en électrolyse à 1 et 10 bar ($18,5 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $H_2O/H_2/N_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Modèle 1).

Les valeurs de densité de courant d'échange sont plus faibles que pour la Cell1. Ceci traduit les moins bonnes performances de la Cell2 par rapport à la Cell1. Les valeurs estimées sont néanmoins plus importantes que celles présentes dans la littérature ce qui peut être relié à la microstructure particulière du cermet pour la cathode et à la présence d'un composite MIEC/CGO à l'anode (Chan and Xia, 2002; Ni, 2012a; Usseglio-Viretta et al., 2014).

Pour simuler la courbe de polarisation de l'essai PM17 à 1 bar, un ajustement a été réalisé. La résistance de contact R_c a été diminuée en accord avec les mesures de SIE reportées dans le Tableau II.1 du chapitre 2.

2. Validation des modèles en mode électrolyse sous pression

2.1. Conditions de référence

Comme expliqué précédemment, les simulations en pression ont été réalisées en modifiant uniquement le paramètre pression P_T . Les Figure III.14 et Figure III.15 présentent les courbes de polarisation simulées à 10 bar des Cell1 et Cell2 respectivement, dans les conditions de référence utilisées expérimentalement. De manière générale, il y a une très bonne correspondance entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Premièrement, l'augmentation de l' OCV avec la pression est correctement simulée. Les valeurs simulées sont égales aux valeurs théoriques reportées dans le Tableau II.3 du chapitre 2. Une erreur maximale de 1 % est observée ce qui reste faible pour ce type de modélisation.

Deuxièmement, la pente de la partie linéaire des courbes est dans tous les cas très proches des mesures. Finalement, l'augmentation de la valeur du courant limite observée au chapitre 2 est bien décrite par le modèle. Sachant que seules les expressions de l' OCV et des surtensions de transport sont dépendantes de la pression dans les modèles décrits en amont de ce chapitre, la différence entre les courbes simulées à 1 bar et 10 bar peut dès à présent être expliquée. La diminution de l'ASR pour la partie linéaire des courbes i - V mesurées sous pression et l'amélioration du courant limite, d'après les modèles, peuvent uniquement être justifiées par une diminution des surtensions de transport. Cette diminution traduit un meilleur transport dans les électrodes poreuses sous l'effet de la pression. Plus de détails seront donnés dans le chapitre 4 sur l'effet de la pression sur les surtensions, en discutant également des simplifications réalisées.

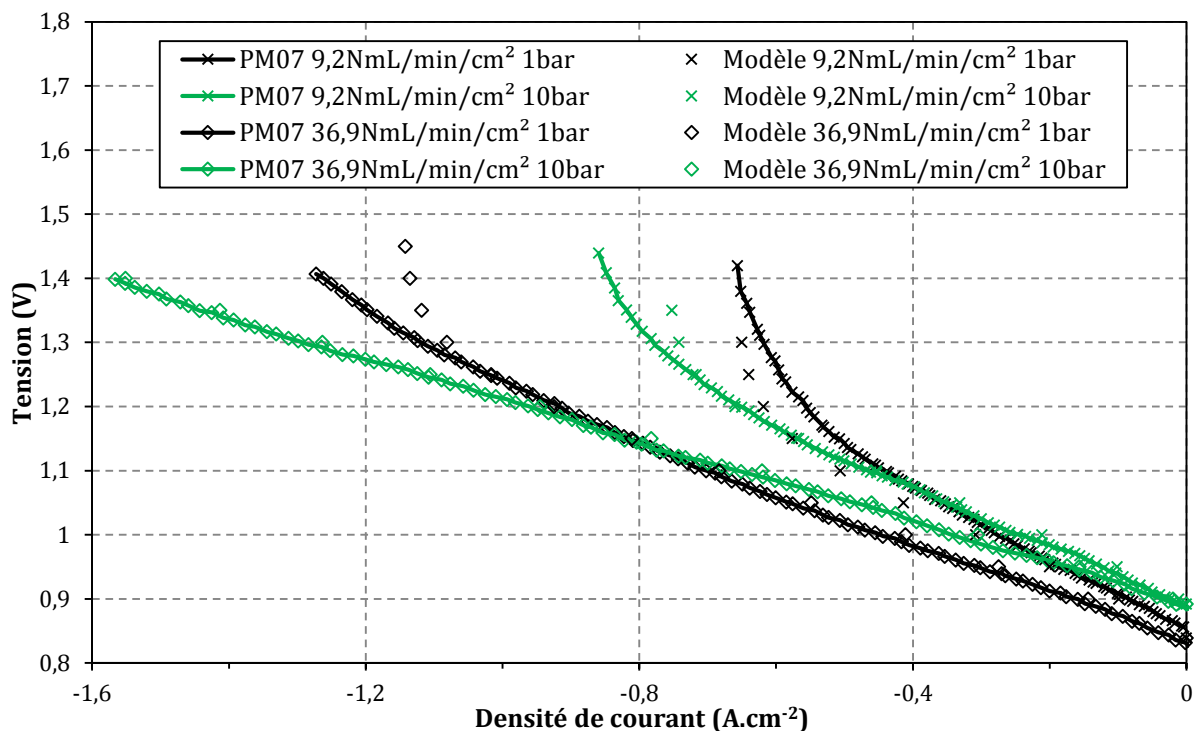


Figure III.16 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essai PM07) en électrolyse à 1 et 10 bar à différents débits cathodiques (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, débit d'air doublé à l'anode, 800 °C, Modèle 1).

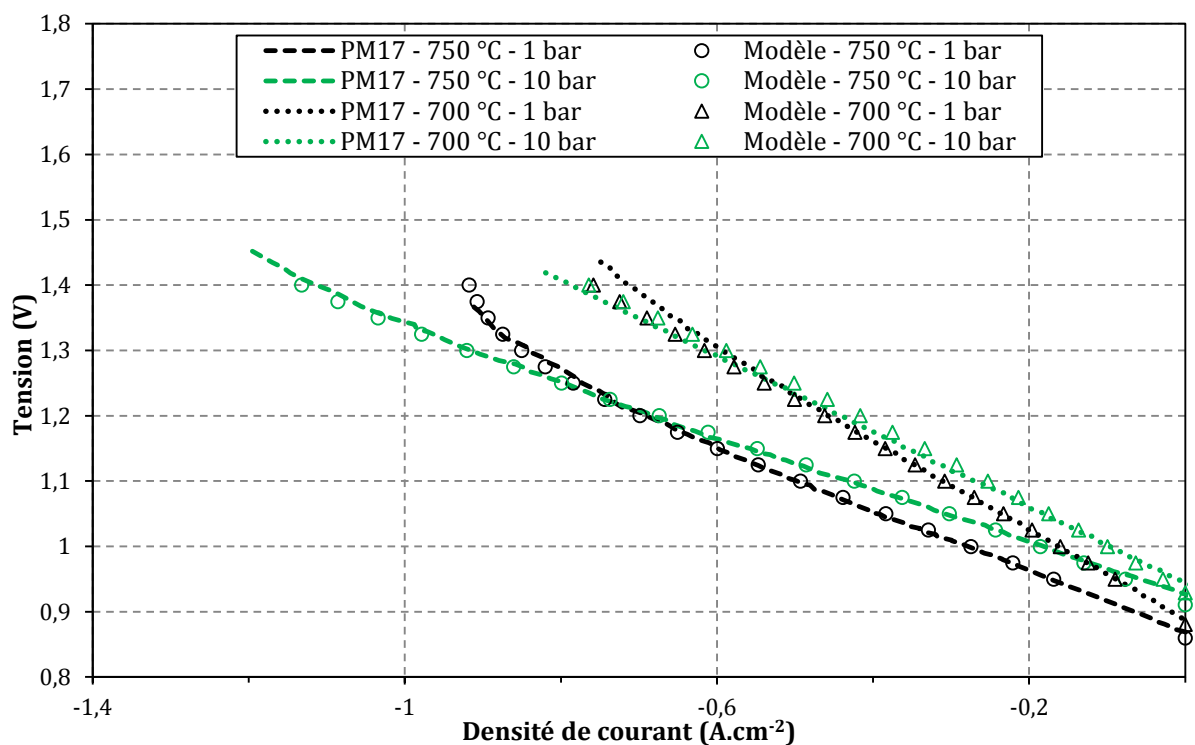


Figure III.17 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essai PM17) en électrolyse à 1 et 10 bar à différentes températures (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, Modèle 1).

Finalement, il est intéressant de noter que de bonnes prédictions en pression ont été obtenues pour deux types de cellules aux microstructures très différentes. Bien entendu les paramètres estimés à pression atmosphérique tiennent compte de ces différences mais les bons accords obtenus en pression dans les deux cas valident les modèles en pression et les simplifications mises en œuvre.

2.2. Validation à différents débits et températures

La fiabilité du modèle a également été testée en modifiant les paramètres débit des gaz et température de travail. Les courbes calculées ont été superposées sur les Figure III.16 et Figure III.17 à celles présentées dans le chapitre 2. Les simulations ont été réalisées en utilisant les paramètres microstructuraux (facteurs de tortuosité et densités de courant d'échange) estimés précédemment dans les conditions de référence. La résistance de contact a été augmentée en diminuant la température en accord avec les mesures réalisées par SIE reportées dans le Tableau II.4 du chapitre 2. Les deux études en fonction du débit ou de la température donnent des résultats qui reproduisent les tendances observées expérimentalement. Ceci permet donc de valider l'utilisation du modèle en électrolyse de la vapeur d'eau dans une gamme de température de 700 °C à 800 °C sur une large plage de débit.

3. Validation des modèles en mode co-électrolyse sous pression

La validation du modèle de co-électrolyse se fait en deux étapes : une bonne cohérence entre les courbes de polarisation expérimentales et simulées est recherchée, mais aussi la similarité des compositions des gaz de sortie. Comme nous l'avons vu dans la description du modèle, celui-ci est construit de façon à considérer la réduction du CO₂ en parallèle à celle d'H₂O. Ainsi, les paramètres estimés (R_c , τ , i_0^{an,H_2-H_2O} et i_0^{ca,H_2-H_2O}) en électrolyse de l'eau pour une cellule doivent être conservés en co-électrolyse pour cette même cellule. De plus, le modèle prévoit que les paramètres propres à la réaction électrochimique du couple CO/CO₂ ($i_0^{an,CO-CO_2}$ et $i_0^{ca,CO-CO_2}$) soient déterminés à partir des valeurs estimées en électrolyse simple. Pour simuler l'essai PM21 présenté en co-électrolyse au chapitre 2, les paramètres estimés en électrolyse pour l'essai PM17 ont été repris au vu des performances similaires observées entre ces essais dans le chapitre 2 (Figure II.13 et Tableau II.1). Les valeurs sont reportées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : paramètres d'entrée du modèle en co-électrolyse.

	Cathode	Anode
R_c^a ($\Omega.cm^2$)	0,116	
τ	15	10
i_0 H ₂ -H ₂ O ^b ($A.cm^{-2}$)	1,68	1,56
i_0 CO-CO ₂ ^c ($A.cm^{-2}$)	1,11	1,03

^a Déterminé par SIE.
^b Ajusté sur les courbes de polarisation expérimentales en électrolyse à pression atmosphérique (essai PM17).
^c Calculé en faisant ($i_0^{H_2-H_2O}/1,51$).

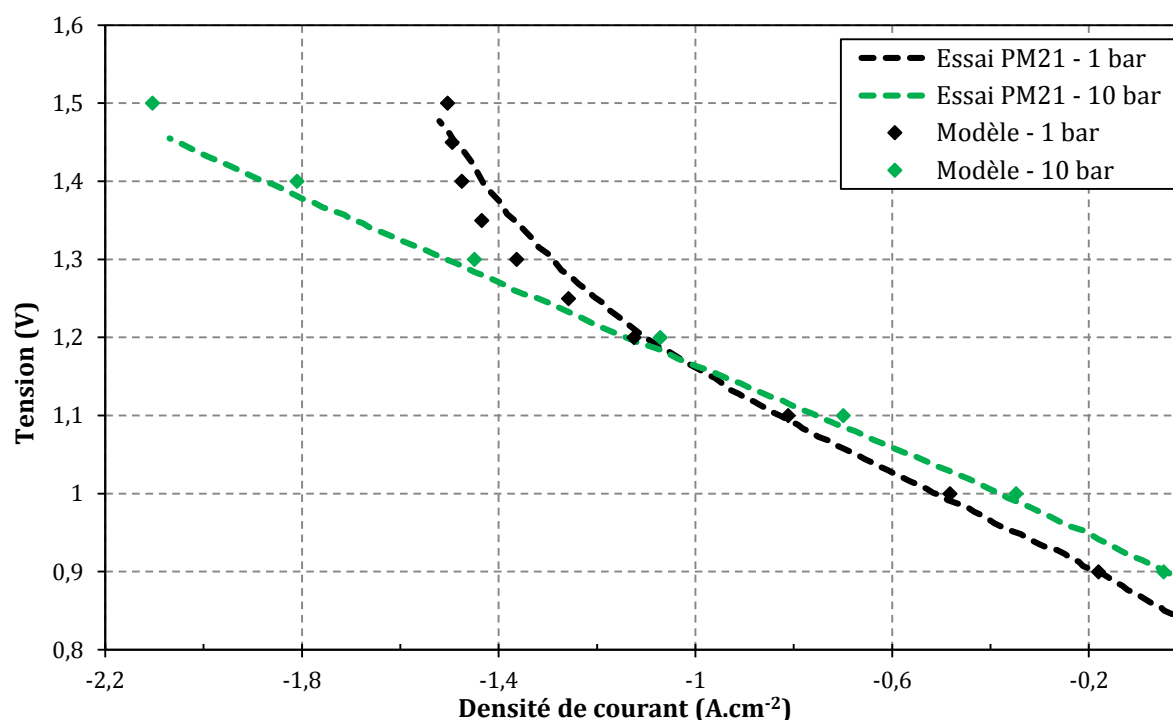


Figure III.18 : Courbes de polarisation simulées et expérimentales (Cell2 - essai PM21) en co-électrolyse à 1 et 10 bar (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C, Modèle 2).

Tableau III.4 : Comparaison entre *OCV* expérimental et *OCV* simulé à 1 et 10 bar.

	1 bar	10 bar
<i>OCV</i> expérimental (V)	0,831	0,885
<i>OCV</i> simulé (V)	0,830	0,880

Les courbes de polarisations expérimentales et simulées sont présentées sur la Figure III.18. Dans les deux cas les simulations sont très proches des données mesurées. Les paramètres de microstructure déterminés en électrolyse de la vapeur d'H₂O permettent de transcrire correctement les performances de la Cell2 en co-électrolyse. Les valeurs d'*OCV* sont comparées dans le Tableau III.4. On peut constater un très bon accord des *OCV* en considérant les deux couples électrochimiques contrairement aux études qui négligent la

réduction du CO_2 (Kazempoor and Braun, 2014a, 2014b). La différence de 5 mV observée entre les valeurs expérimentales et simulées à 10 bar reste acceptable. Elle peut être due à de légères fuites entre les chambres du montage voire une légère modification de la composition du gaz envoyé sur la cathode.

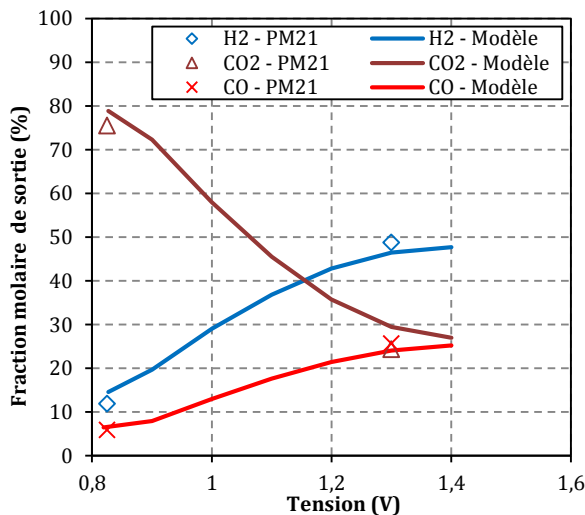


Figure III.19 : Evolution des fractions molaires de sortie des gaz secs simulées et expérimentales en fonction de la tension à 1 bar, Modèle 2.

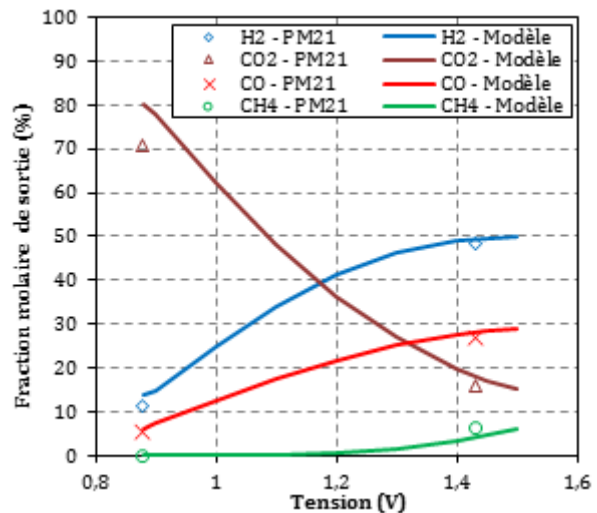


Figure III.20 : Evolution des fractions molaires de sortie des gaz secs simulées et expérimentales en fonction de la tension à 10 bar, Modèle 2.

Les Figure III.19 et Figure III.20 présentent l'évolution des simulations de composition du gaz sec de sortie à 1 et 10 bar en fonction de la tension de fonctionnement. Les données expérimentales sont reportées sur les graphiques. À l'*OCV*, où seules les réactions chimiques interviennent pour modifier la composition du mélange, les données simulées sont proches de celles mesurées. Le CO , ne faisant pas partie de la composition qui alimente la cellule, est notamment correctement simulé. L'erreur maximale est commise pour le CO_2 à 10 bar avec une différence de 12 % entre le modèle et l'essai. Nous soulignerons que l'absence de méthane à l'*OCV* à 10 bar est bien retranscrite par le modèle. Sous courant, les tendances sont bien reproduites à pression atmosphérique ou en pression. La quantité de méthane simulée est sous-estimée de 20 % (4,7 % au lieu de 6,2 %) mais reste représentative des tendances dans ces conditions de fonctionnement. Les différences entre simulations et mesures peuvent avoir plusieurs raisons telles que :

- l'incertitude sur les mesures de composition par μGC : les mesures n'ont pas été suffisamment reproduites pour assurer leur exactitude au pourcent près,

- les paramètres d'entrée du modèle estimés ou repris dans la littérature : les cinétiques non déterminées pour cette cellule particulière, mais aussi les incertitudes sur les paramètres de microstructure estimés,
- la simulation du flux diffusif du modèle de transport de Comsol variant légèrement du DGM,
- la sous-estimation de la quantité de CH₄ simulée par le Modèle 2. La comparaison avec le Modèle 1 à 9 bar présentée précédemment a montré que les valeurs calculées par le Modèle 2 étaient plus faibles,
- l'accumulation des erreurs de simulation : en affichant les résultats de simulation pour les gaz secs, l'erreur qui pouvait être faite sur la quantité d'eau en sortie est reportée sur les autres espèces, en plus de leur propre erreur de mesure.

IV. Conclusion

Les modèles présentés dans ce chapitre, basés sur des modèles développés à pression atmosphérique, sont construits sous la forme d'un module électrochimique, où les différentes surtensions du système sont calculées, dans lequel vient s'insérer un module de transport d'espèce pour déterminer les surtensions de transport présentes dans les électrodes poreuses. Le transport est communément décrit dans la littérature à pression atmosphérique par des phénomènes de diffusion. La convection est alors négligée. Cependant, le flux convectif dépend directement de la pression. Nous avons donc décidé d'étudier l'impact de la pression sur ce flux en comparant deux modèles de transport : l'un ne s'effectuant que par diffusion des espèces et l'autre combinant diffusion et convection. Une deuxième modification majeure a été effectuée pour traduire le fonctionnement en pression de nos cellules. Deux réactions chimiques catalysées sur le cermet nickel/zircone ont été ajoutées en co-électrolyse pour prendre en compte la formation de méthane in-situ, favorisée sous pression.

Pour chaque mode de fonctionnement (électrolyse ou co-électrolyse), les deux types de modèles (deux modes de transport différents) ont été comparés entre eux. Il ressort que dans les conditions de simulation sélectionnées, la convection est négligeable devant la diffusion à pression atmosphérique et en pression (10 bar). Les performances électrochimiques (courbes i - V) entre les modèles sont similaires tandis que la répartition des espèces le long de la cellule à l'interface électrode/électrolyte varie légèrement. Ceci est attribué à la différence de mode de simulation de la diffusion mais aussi à la différence de mode de résolution et de fonctionnement des logiciels entre les deux modèles.

Une fois les modèles aux différents modes de transport validés entre eux, une validation à l'aide des données expérimentales présentées au chapitre 2 a été réalisée. Les courbes de polarisation expérimentales tracées dans les conditions de référence à pression atmosphérique ont été affinées afin de déterminer les paramètres d'entrée manquants : le facteur de tortuosité des électrodes poreuses ainsi que les densités de courant d'échange. Les courbes i - V en pression ont été simulées sans changer aucun de ces paramètres. Un très bon accord a été observé dans les deux modes de fonctionnement entre les courbes expérimentales et simulées, notamment en pression où l'augmentation de l' OCV et l'amélioration des courants limites ont bien été décrits. Sachant qu'en polarisation seules les surtensions de transport dépendent de la pression, leur diminution permet d'augmenter le courant limite. Finalement les simulations de compositions de sortie en co-électrolyse ont montré que les tendances expérimentales étaient

reproduites. Plus particulièrement, l'apparition de CH_4 à 10 bar sous fort courant a été simulée par le modèle.

Les modèles étant validés, le chapitre suivant sera dédié à la compréhension des différents mécanismes liés à la pression ainsi qu'à la recherche des conditions envisageables de fonctionnement en électrolyse et co-électrolyse à l'aide des méthodes de simulations.

CHAPITRE 4

Simulations du fonctionnement en mode électrolyse et co-électrolyse

Table des matières

I. Impact de la pression sur les mécanismes électrochimiques et chimiques	133
1. Evolution de la tension en circuit ouvert sous pression	133
2. Influence de la pression sur les propriétés de transport	134
2.1. <i>Distribution des différentes surtensions</i>	134
2.2. <i>Mécanisme de transport sous pression</i>	136
2.3. <i>Influence de la microstructure sur les propriétés de transport</i>	137
2.4. <i>Evolution des performances en fonction de la pression</i>	137
3. Etude des surtensions d'activation en fonction de la pression.....	140
3.1. <i>Etude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	141
3.2. <i>Etude de sensibilité des modèles aux densités de courant d'échange i_0</i>	144
4. Analyse des mécanismes en mode co-électrolyse.....	145
4.1. <i>Détermination du taux de conversion en pression</i>	145
4.2. <i>Distribution spatiale des espèces dans la cellule</i>	148
4.3. <i>Evaluation des contributions chimiques et électrochimiques</i>	150
5. Conclusion intermédiaire	152
II. Cartographies des performances de la cellule selon les conditions opératoires	154
1. En mode électrolyse de l'eau	155
1.1. <i>Etude des performances en fonction du débit cathodique</i>	155
1.2. <i>Etude de la validité du domaine de fonctionnement en pression et température</i>	159
1.3. <i>Optimisation des performances par ajustement couplé du débit et de la température</i>	161
2. En mode co-électrolyse.....	163
2.1. <i>Performances en fonction du débit cathodique</i>	163
2.2. <i>Variation du débit cathodique couplée à modification de la température</i>	169
2.3. <i>Etude de la variation de la composition d'entrée sur la composition de sortie</i>	175
3. Conclusion	176

Le dernier chapitre de ce manuscrit s'attache à mettre en œuvre les modèles d'électrolyse et de co-électrolyse préalablement validés pour répondre à deux objectifs.

Tout d'abord, les mécanismes électrochimiques impactés par la pression ont été étudiés à l'aide des différentes variables accessibles au sein des modèles. La répartition des surtensions et leur évolution en fonction de la pression ou encore le mécanisme de transport des espèces seront présentés ici. Notre attention s'est également portée sur les spécificités liées au fonctionnement en co-électrolyse sous pression.

Dans un second temps, des simulations à différents débits d'entrée, températures, pressions et compositions (en co-électrolyse) ont été conduites. Les résultats ont été présentés sous forme de cartographies. L'analyse de ces cartographies a permis d'identifier des zones de fonctionnement envisageables suivant plusieurs critères tels que la tension de cellule (conditionnant la thermique de l'empilement), le courant maximum admissible ou encore le taux de conversion envisagé. Ces cartographies peuvent ainsi servir de base pour proposer une stratégie de fonctionnement de l'électrolyseur sous pression adaptée selon l'application envisagée (i.e. électrolyseur intégré dans un système complet à optimiser en vue d'une utilisation donnée).

I. Impact de la pression sur les mécanismes électrochimiques et chimiques

1. Evolution de la tension en circuit ouvert sous pression

La tension en circuit ouvert de la cellule électrochimique, déjà évoquée précédemment, suit la Loi de Nernst (eq. (III.7)). L'évolution logarithmique de l'*OCV* en fonction de la pression est représentée sur la Figure IV.1. Elle est tracée à 800 °C pour un ratio d'entrée des gaz H₂O/H₂ de 90/10 à la cathode et pour de l'air à l'anode. Ce graphique permet d'observer que la plus forte augmentation de l'*OCV* sous l'effet de la pression s'effectue entre 1 et 2 bar. L'augmentation jusqu'à 5 bar reste importante puis au-delà l'évolution de l'*OCV* est beaucoup moins prononcée mais néanmoins continue à augmenter.

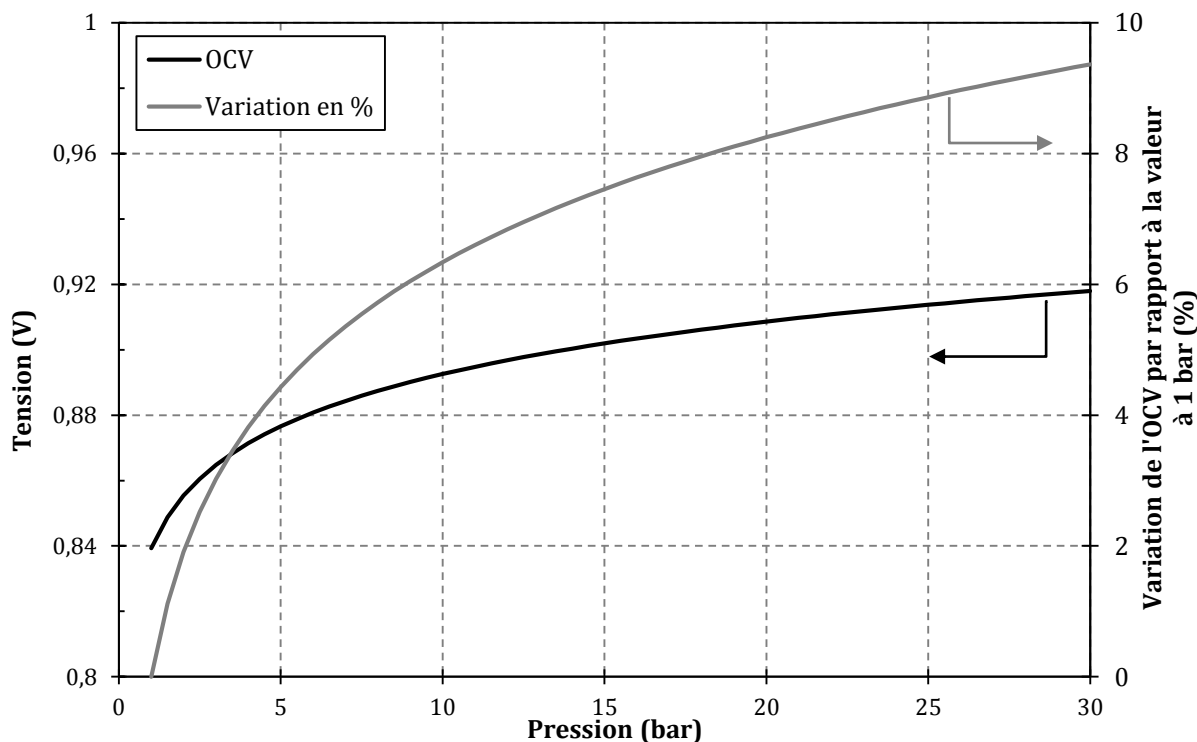


Figure IV.1 : Evolution de l'OCV en fonction de la pression à 800 °C avec 90/10 vol.% H₂O/H₂ à la cathode et de l'air à l'anode.

2. Influence de la pression sur les propriétés de transport

2.1. Distribution des différentes surtensions

L'impact de la pression sur les performances de la cellule a été mis en avant dans les chapitres précédents, notamment à des densités de courant élevées. D'après le modèle validé expérimentalement, ceci est lié à la dépendance en pression du transport des espèces dans les électrodes poreuses. Afin de mieux visualiser la part des surtensions liée au transport en fonction de l'intensité du courant ainsi que leur évolution avec la pression, les différentes surtensions ont été tracées en fonction du courant à 1 bar et 10 bar sur la Figure IV.2 pour une cellule de type Cell2. L'OCV n'est pas représenté et a été soustrait des courbes de polarisation pour obtenir les courbes de surtension nommées « Total – OCV » égales par ailleurs à la somme de toutes les surtensions de la cellule.

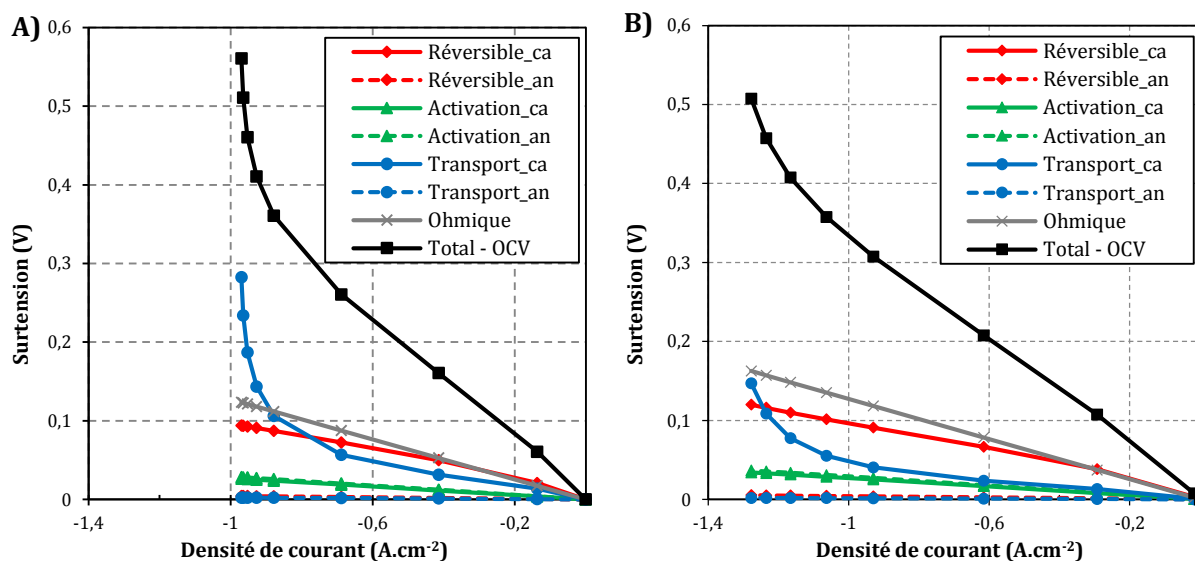


Figure IV.2 : Evolution des surtensions en fonction du courant à A) 1 bar et B) 10 bar ($18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Cell2).

Les différentes surtensions sont représentées à pression atmosphérique sur la Figure IV.2-A. Les surtensions les plus faibles correspondent à la surtension réversible anodique $Reversible_an$ ($= \Delta V_{rev}^{an}$) et à la surtension de transport de l'anode $Transport_an$ ($= \eta_{trans}^{an}$). L'épaisseur fine de l'électrode à O_2 justifie la faible valeur des irréversibilités liées au transport d'espèces au sein de cette électrode poreuse. La production d'oxygène à l'anode sous courant ne fait, quant à elle, pas suffisamment varier la composition pour générer des surtensions réversibles significatives (le débit d'air étant également important). Les surtensions d'activation anodique et cathodique représentent en moyenne 14 % du total des surtensions dans la gamme de courant explorée. Les surtensions majoritaires sont alors la chute ohmique ($= \eta_{ohm}$), la surtension réversible cathodique $Reversible_ca$ ($= \Delta V_{rev}^{ca}$) et la surtension de transport associée à la cathode $Transport_ca$ ($= \eta_{trans}^{ca}$). Enfin, nous pouvons très clairement voir que l'apparition du courant limite est directement liée au comportement de cette surtension de transport, par diffusion, commençant à $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ pour les conditions de fonctionnement considérées ici.

À 10 bar, la répartition des surtensions reste similaire à celle à pression atmosphérique. Les surtensions d'activation représentent en moyenne 16 % des surtensions totales. Bien que les surtensions d'activation restent inchangées en pression au vu de la simplification que nous avons choisi de faire (cf. *Chapitre 3 - I.2.1.(iii)*, p. 91), le pourcentage a sensiblement augmenté à 10 bar. La raison provient de la diminution des surtensions totales induite par une importante diminution de la surtension de transport à la cathode. La surtension de transport

cathodique est en effet la seule surtension représentée sur ce graphique qui évolue en fonction de la pression (l'*OCV* n'étant pas tracé et la surtension de transport anodique est négligeable). Elle devient plus faible à 10 bar qu'à 1 bar. De plus, la limitation rencontrée aux alentours de 1 A.cm^{-2} à 1 bar est repoussée à des densités de courant plus élevées et n'apparaît plus que vers $1,3 \text{ A.cm}^{-2}$ à 10 bar. L'évolution de la surtension totale en pression est donc directement liée à celle de la surtension de transport à la cathode.

2.2. Mécanisme de transport sous pression

La diminution de la surtension de transport dans le cermet en pression pouvait être attendue mais n'était toutefois pas si évidente au regard des équations régissant le transport de masse présentées au chapitre 3. D'une part, il était possible de s'interroger sur l'effet du flux convectif mais l'étude de sensibilité réalisée au chapitre précédent a prouvé qu'il n'avait pas d'impact dans notre cas. D'autre part, la pression est présente dans deux équations relatives au flux diffusif dans les modèles de transport étudiés: (1) au sein de l'équation générale ((III.13) du Modèle 1 et (III.21) du Modèle 2 via la masse volumique) et (2) dans l'équation du coefficient de diffusion moléculaire (eq. (III.16)).

- (1) Quand la pression augmente, le nombre de molécules présentes dans le volume de l'électrode poreuse est plus important qu'à pression atmosphérique. En d'autres termes, le gradient de fraction molaire requis pour engendrer un flux donné est plus faible en pression qu'à la pression atmosphérique. Cet effet correspond au terme Pt présent dans le membre de droite de l'équation générale du DGM par exemple (cf eq. (III.13) du modèle 1). Il en résulte que les limitations de transport sont réduites en pression.
- (2) Mais dans un même temps, le flux diffusif moléculaire est diminué par la pression. En effet, les coefficients de diffusivité moléculaire sont inversement proportionnels à la pression totale. Il en résulte que la diffusion moléculaire devient limitante en pression. En effet, les flux diffusifs moléculaire et de Knudsen peuvent être considérés en série. À pression atmosphérique, ils sont du même ordre de grandeur en mode SOFC. Il en est de même en électrolyse pour des microstructures élaborées avec des porogènes (de sorte que la taille moyenne des pores de la microstructure soit assez importante, comme pour la Cell1). Néanmoins, pour des microstructures très fines, la diffusion Knudsen peut s'avérer limitante en électrolyse à pression atmosphérique (Kast and Hohenthanner, 2000; Njodzefon et al., 2013). Cependant, dans tous les cas, en augmentant la pression totale, le flux diffusif moléculaire décroît et devient donc le

mode de transport limitant. Pour un fonctionnement sous pression, le transport d'espèces est donc entièrement contrôlé par le flux moléculaire (Henke et al., 2011).

Cette limitation n'est cependant pas suffisante pour contrebalancer l'effet positif de la pression dû à un nombre plus élevé de molécules dans le volume de gaz. En conséquence, la résistance au transport du gaz diminue quand on augmente la pression, impliquant une baisse des surtensions de transport observées à la Figure IV.2.

2.3. Influence de la microstructure sur les propriétés de transport

De bonnes propriétés de transport au sein des électrodes poreuses sont un élément clef à considérer pour avoir des électrodes performantes, notamment pour l'électrode support épaisse. En effet, l'électrode support est soumise à un cahier des charges contraignant devant allier performance et tenue mécanique. Pour y parvenir, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'épaisseur et de microstructure de l'électrode. Plus une électrode sera épaisse ou bien plus sa porosité sera diminuée, meilleure sera sa tenue mécanique. Cependant, ces deux critères ne sont pas compatibles avec une bonne diffusion des gaz. Toutefois, l'effet de la pression observé dans ces travaux laisse imaginer qu'en travaillant en pression, des électrodes optimisées initialement pour être robustes mécaniquement pourraient être utilisées sans limitations dues à la diffusion. En conséquence, un fonctionnement sous pression devrait permettre une optimisation plus facile de la microstructure sachant que les contraintes pour obtenir une diffusion optimale sont moins fortes.

La comparaison entre les Cell1 et Cell2 en est une illustration. Les cellules de type Cell1 présentent de très bonnes performances à pression atmosphérique (cf. Figure II.12). Bien que leurs cermet-supports aient une épaisseur de 500 μm , la quantité importante de pores larges à l'intérieur de la microstructure permet une bonne diffusion des gaz (porosité de 46 %, rayon des pores de 1,2 μm). En pression à 10 bar, il y a une amélioration des performances mais à des densités de courant déjà élevées (> 70 % taux de conversion, dans les conditions expérimentales appliquées). Les Cell2 possèdent un cermet-support à la microstructure très fine dans le but de lui conférer une meilleure tenue mécanique. Ce cermet est deux fois moins épais que celui de la Cell1 mais présente une porosité plus faible avec un réseau de pores plus petits (25 % de porosité, rayon de pores de 0,4 μm). L'impact de la pression est alors bien plus important et permet de se rapprocher des performances obtenues par la Cell1 dans les mêmes conditions de débit et de composition.

2.4. Evolution des performances en fonction de la pression

Jusqu'à présent, les propriétés de transport ont été étudiées en effectuant des comparaisons entre 1 et 10 bar. Il apparaît maintenant nécessaire de s'intéresser à l'évolution des phénomènes de diffusion mais également de la performance globale des cellules à d'autres pressions. Pour cela, nous nous sommes attachés à comparer entre eux l'effet positif de la pression sur la diffusion à l'effet négatif engendré sur l'*OCV* pour connaître l'impact global sur les performances.

Les calculs suivants ont permis de tracer les courbes présentes sur la Figure IV.3 :

- la variation d'*OCV*, $\Delta_p OCV$, en pression a tout d'abord été déterminée : $\Delta_p OCV = OCV(p) - OCV(1 \text{ bar})$, (eq. (IV.1), positive car l'*OCV* augmente en pression) ;
- d'autre part la variation des surtensions de transport, $\Delta_p \eta_{trans}(U)$, à une tension donnée, en fonction de la pression a été calculé : $\Delta_p \eta_{trans}(U) = \eta_{trans}(U, p) - \eta_{trans}(U, 1 \text{ bar})$, (eq. (IV.2), négative car la surtension de transport diminue en pression) ;
- finalement les deux variations, aux sens d'évolution opposés, ont été additionnées pour obtenir la variation de surtension totale $\Delta_p \eta_{tot}(U)$ pour une tension donnée : $\Delta_p \eta_{tot}(U) = \Delta_p OCV + \Delta_p \eta_{trans}(U)$, (eq. (IV.3), positif quand la variation d'*OCV* est prédominante sur la variation de surtension de transport).

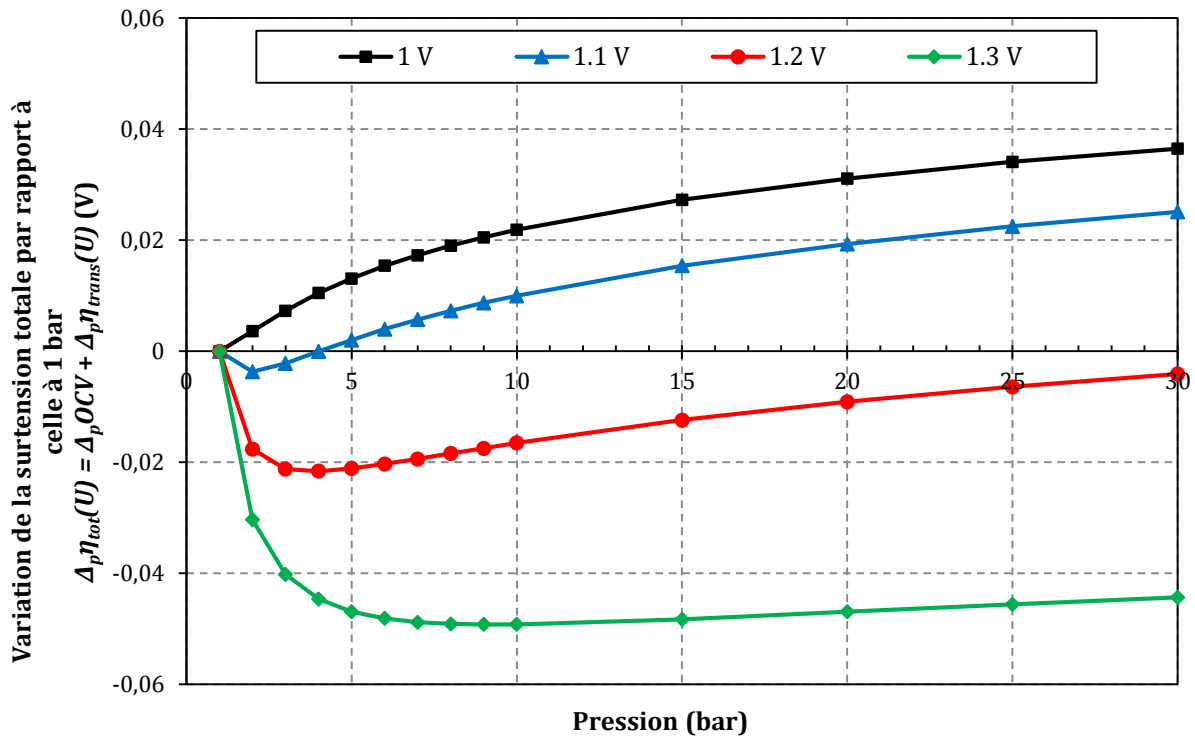


Figure IV.3 : Evolution de la variation (par rapport à la pression atmosphérique) de la surtension totale en fonction de la pression ($18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Cell2).

Pour avoir une amélioration des performances en électrolyse de l'eau sous pression, $\Delta_p \eta_{tot}$ doit être négatif puisque dans ce cas l'augmentation de l' OCV est moins importante que l'amélioration des surtensions de transport. La variation totale a été déterminée à 1 V, 1,1 V, 1,2 V et 1,3 V jusqu'à 30 bar.

À faible tension, le terme $\Delta_p \eta_{tot}$ est positif sur toute la gamme de pression étudiée. L'amélioration de surtensions de transport n'est pas encore suffisante pour contrebalancer l'effet défavorable de la pression sur l' OCV (car le transport n'est pas limitant à ces points de fonctionnement). En augmentant la tension, ce qui signifie que la densité de courant augmente elle aussi, la variation totale devient négative pour une faible gamme de pression à 1,1 V puis sur une plus large gamme à 1,2 V. Les surtensions de transport plus importantes à ces tensions, conduisent à une variation $\Delta_p \eta_{trans}$ suffisante pour compenser la hausse de l' OCV et permettre de meilleures performances à ces pressions. Néanmoins, l'amélioration du transport atteint une limite, qui, à partir d'une certaine pression, n'est plus suffisante pour compenser d'augmentation de l' OCV . Ce résultat a également été observé par Henke et al. (Henke et al., 2014). Par exemple, les performances en pression à 1,1 V redeviennent moins bonnes que celles à pression atmosphérique dès 4 bar. Cette transition se fait au-delà de 30 bar à 1,2 V (vraisemblablement 35-40 bar). Finalement, à la tension thermoneutre de 1,3 V, les

surtensions de transport sont suffisamment importantes et donc $\Delta_p \eta_{trans}$ négatif pour que $\Delta_p \eta_{tot}$ reste négatif jusqu'à 30 bar et au-delà. Par conséquent, l'amélioration des performances à la tension thermoneutre, grâce à la pression, est effective sur une très large gamme de pression.

Néanmoins, on note que l'amélioration des performances décroît légèrement plus la pression augmente. Cette décroissance est entamée au-delà de 10 bar où la diffusion n'est pas davantage améliorée. Une pression optimale est mise en évidence pour laquelle l'amélioration des performances est maximale par rapport à celles obtenues à la même tension à pression atmosphérique. Dans notre cas, il apparaît que cet optimum au thermoneutre soit pour un fonctionnement entre 5 et 10 bar. Cette pression optimale doit cependant être recalculée pour chaque cellule (selon le type de microstructure), condition de composition, nature des gaz, débit et température car ces paramètres influencent directement le transport. Rappelons aussi que cet optimum entre 5 et 10 bar concerne ici le fonctionnement de la monocellule uniquement. La détermination de la pression optimale du système complet sera plus complexe et ne fait pas l'objet de cette thèse.

3. Etude des surtensions d'activation en fonction de la pression

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe I.2.1, les surtensions d'activation ne représentent, dans nos conditions de simulation, qu'une faible part des surtensions totales. Bien que les modèles présentés au chapitre 3 aient été validés en s'appuyant sur des données expérimentales, il est tout de même nécessaire de discuter des hypothèses de simplification prises en compte pour les calculer. Plus particulièrement, ce paragraphe va s'attacher à étudier l'impact du choix de maintenir les densités de courant d'échange i_0 constantes en pression.

Comme mentionné lors de la présentation des modèles, ce choix provient du très faible nombre d'études sur les mécanismes réactionnels propres à chaque électrode en pression. D'une part, seules deux études expérimentales sont présentes dans la littérature. Dans ces travaux, la densité de courant d'échange d'une électrode à O_2 à base de LSCF semble être multipliée de 1,8 à 4 fois en passant de 1 à 10 bar (Cacciuttolo et al., 2015; Thomsen et al., 2009). D'autre part, les variations en pression des densités de courant d'échange dans les modèles d'électrolyse en cellule complète sous pression sont différentes de celles observées expérimentalement (Henke et al., 2011; Kazempoor and Braun, 2014a). En effet, ces densités de courant d'échange sont calculées sur la base des réactions élémentaires qui se produisent

dans la couche active des électrodes et ont été mises en équation par Zhu et Kee. à l'origine en mode SOFC (Zhu and Kee, 2008). En se basant sur les données fournies dans l'étude de Kazempoor *et al.*, les densités de courant d'échange ont été recalculées à 1 et 10 bar pour les deux électrodes de leur cellule électrochimique. On trouve alors que i_0 est multiplié par 8 à la cathode en augmentant la pression de 1 à 10 bar, alors qu'à l'anode i_0 diminue légèrement (multiplié par 0,9). Ce comportement à l'anode traduirait de moins bonnes performances en pression dues à la plus grande difficulté de désorption rencontrée par les molécules d'O₂ dans une atmosphère plus chargée en espèce qu'à pression atmosphérique. Le résultat ainsi obtenu à l'anode n'est pas en accord avec ceux déterminés expérimentalement dans les études citées précédemment (Cacciuttolo et al., 2015; Thomsen et al., 2009). Ceci met en exergue la méconnaissance encore actuelle de la communauté scientifique des comportements en pression et donc dans un même temps les difficultés rencontrées pour modéliser ces phénomènes.

L'étude des surtensions d'activation a été réalisée dans cette thèse par deux moyens : expérimentalement à l'aide de mesures voltampérométriques couplées à de la SIE et par simulation via une étude de sensibilité.

3.1. Etude expérimentale par spectroscopie d'impédance électrochimique

Une étude expérimentale a tout d'abord été conduite par SIE à différents potentiels pour étudier l'impact de la pression sur les différents phénomènes se produisant au sein de la cellule électrochimique. Il ne s'agit cependant que d'une étude phénoménologique préliminaire. Seules des études à l'aide de cellules symétriques permettent d'observer clairement l'évolution des mécanismes réactionnels pour chaque électrode.

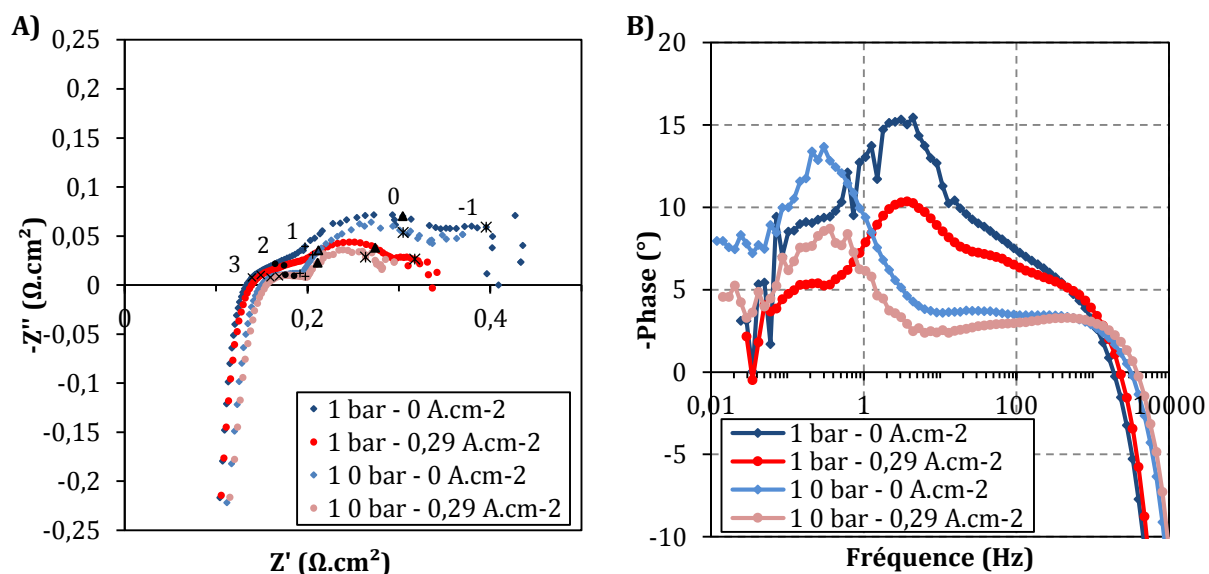


Figure IV.4 : A) Diagrammes d'impédance pour l'essai PM22 à 10 bar. Les symboles noirs indiquent les fréquences de 10^3 à 10^{-1} Hz. B) Evolution de la phase en fonction de la fréquence dans les mêmes conditions ($18,5 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, 800°C , Cell2).

La Figure IV.4 regroupe les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode à 1 bar (présentés au chapitre 2) et ceux obtenus à 10 bar à l'OCV et sous courant. Nous pouvons tout d'abord remarquer que, dans les deux conditions testées (OCV et sous courant), il y aurait une diminution de l'ASR à 10 bar, cohérente avec la baisse de l'ASR observée sur les courbes de polarisation. Un léger décalage de la résistance série R_s est constaté mais ce dernier peut être attribué à une légère dégradation des performances observées également via les courbes de polarisation. La résistance série R_s peut donc être considérée constante en fonction de la pression (constatation confirmée par d'autres mesures non présentées ici). Pour rappel, cette résistance, relative aux propriétés intrinsèques des matériaux et des différents contacts dans le montage, correspond directement à la contribution de chute ohmique au sein des modèles. Cette observation vient donc corroborer l'hypothèse de l'indépendance de ces surtensions vis-à-vis de la pression. Elle permet également de vérifier le maintien d'un bon contact électrique en atmosphère pressurisée. La diminution de l'ASR et le maintien quasi-constant du R_s sont également observés par les équipes conduisant des études sous pression en SOEC ou SOFC en cellules complètes ou symétriques (Hughes et al., 2015; Jensen et al., 2016; Momma et al., 2013; Sun et al., 2015). Le graphique B permet de constater que la pression impacte toutes les contributions qui avaient été identifiées précédemment. En effet, soit elles sont décalées en fréquence, soit l'amplitude des pics est diminuée, voire les deux en même temps. Ces observations sont identiques à l'OCV et sous courant.

La contribution aux hautes fréquences (~1000 Hz) qui semble insensible au courant voit sa phase $-\varphi$ légèrement diminuer en pression. Cela pourrait traduire des mécanismes de transfert de charge dans les deux électrodes plus rapides du fait de la présence de davantage de molécules aux abords des sites actifs (Chick et al., 2013; Hubert et al., 2016; Jensen et al., 2010, 2016; Momma et al., 2013). Aux moyennes fréquences (50 - 100 Hz), le pic, qui diminue sous courant, est fortement impacté par la pression. Des études réalisées sur des électrodes à O₂ faites à partir d'un composite LSCF-GDC (tout comme la couche active de notre électrode à air) montrent une contribution similaire attribuée à la diffusion des espèces oxygène en surface et des ions dans le matériau (Hubert et al., 2016; Hughes et al., 2015). Hughes *et al.* relèvent néanmoins un décalage en fréquence de 80 Hz à 300 Hz en passant de 1 à 10 bar qui n'est pas observé dans notre cas. Aux basses fréquences, un important décalage du pic est observé, compris entre 1 - 10 Hz à 1 bar puis entre 0,1 - 1 Hz à 10 bar. Ce même décalage est observé par ailleurs dans la littérature qui attribue cette contribution à la concentration des gaz (qui regroupe conversion et diffusion) (Jensen et al., 2016; Momma et al., 2013). Le décalage en fréquence en fonction de la pression, observé sur la Figure IV.4-B, a été prédit auparavant pour l'électrode à H₂ tout comme pour l'électrode à O₂ (Jensen et al., 2016; Primdahl and Mogensen, 1998). Les échanges de surface peuvent également être caractéristiques des basses fréquences et pourraient ainsi être impactés par la pression (Adler, 2004; Hubert et al., 2016). Finalement, la contribution aux très basses fréquences relative à la diffusion des gaz (0,1 - 1 Hz à 1 bar) pourrait à son tour être décalée d'une décade mais la qualité des données à très basses fréquences en pression ne permet pas de l'observer clairement. Elle pourrait également être « incluse » dans le pic aux basses fréquences décalé en pression ou n'être simplement plus visible car fortement diminuée en pression (les mesures ne sont pas faites à un courant où la diffusion est limitante).

Ces premières observations faites par SIE en pression viennent apporter des éléments dans la compréhension des différents mécanismes décrits depuis le début de ce chapitre. L'impact de la pression sur les contributions à basse fréquence vient corroborer l'effet de la pression sur la diffusion des gaz tel que retranscrite dans nos modèles. Enfin, l'impact de la pression sur les contributions à plus hautes fréquences laisse penser que les densités de courant d'échange dépendent de la pression. Les surtensions d'activation dépendraient alors aussi de la pression. Ces mécanismes nécessitent néanmoins d'être précisés par des études dédiées à chaque électrode via des mesures en cellules symétriques sous courant.

Au vue de ces résultats expérimentaux préliminaires, il semble donc que les courants d'échanges puissent être dépendants de la pression totale Pt . Par conséquent, il apparaît

nécessaire d'estimer l'erreur faite dans les simulations en gardant des courants d'échanges i_0 constants quelle que soit la pression de travail. Pour ce faire, une étude de sensibilité a été menée avec le modèle.

3.2. Etude de sensibilité des modèles aux densités de courant d'échange i_0

La sensibilité des surtensions d'activation à la pression au sein des modèles a été étudiée en modifiant la valeur des i_0 à 10 bar (à 800 °C). L'impact sur le total des surtensions a également été observé. Nous nous sommes placés dans un cas moyen au regard des évolutions rencontrées dans la littérature en multipliant par 4 les i_0 que nous avons estimés à pression atmosphérique pour les deux électrodes. Les surtensions simulées ont été comparées à celles obtenues sans modification des i_0 . Les courbes sont reportées sur la Figure IV.5. L'augmentation des i_0 sous pression induit une diminution des surtensions d'activation. Ces dernières, représentant jusqu'à 16 % du total des surtensions avec des i_0 inchangés, diminuent pour ne correspondre plus qu'à 5 % du total. Cette baisse, observée sur toute la courbe de surtension, se traduit par une diminution de la pente des surtensions totales en fonction du courant.

Dans nos conditions de simulation, la simplification faite doit donc probablement entraîner une erreur de l'ordre d'une dizaine de pourcents sur les surtensions d'activation simulées en pression. Il apparaît cependant intéressant de noter que la simulation des courbes de polarisation reste pour autant prédictive. En effet, la contribution des surtensions d'activation aux pertes globales est relativement limitée à 800 °C (uniquement 16 % à pression atmosphérique). D'autre part, pour des cellules de type Cell2 où la microstructure fine du support de cellule implique des pertes par diffusion relativement élevées, les surtensions de transport sont maximisées. L'amélioration globale des performances sous pression est alors principalement due à un meilleur transport des espèces gazeuses. Dans nos conditions, cet effet est prépondérant devant la diminution des surtensions d'activation avec la pression. Cela explique ainsi le très bon accord observé avec les données expérimentales (même jusqu'à 700 °C comme présenté sur la Figure III.17 du chapitre 3). Dans ce cas précis, l'hypothèse d'un courant d'échange constant avec la pression reste donc pertinente.

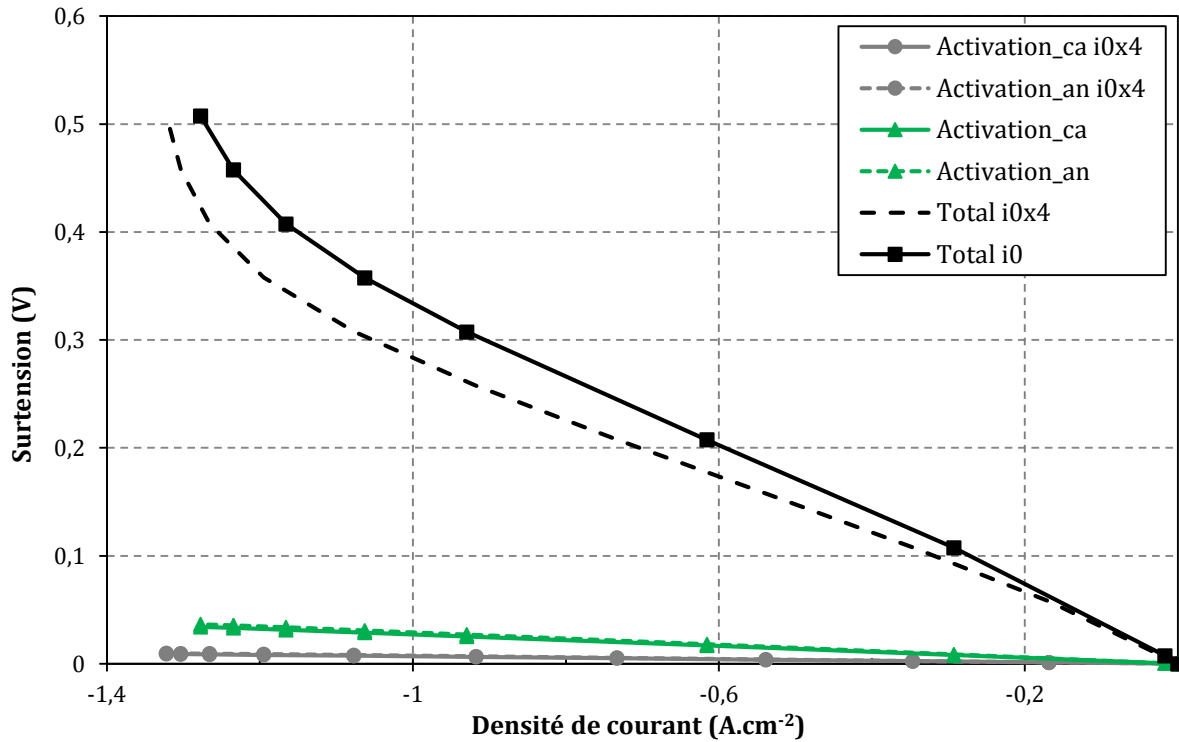


Figure IV.5 : Impact de la dépendance en pression des densités de courants d'échange sur la surtension d'activation et la surtension totale (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/N₂ à la cathode, 36 NmL/min/cm² d'air à l'anode, 800 °C, Cell2).

4. Analyse des mécanismes en mode co-électrolyse

Tous les mécanismes abordés jusqu'à présent dans ce chapitre ont été illustrés en électrolyse de la vapeur d'eau. Les observations et conclusions faites sont cependant en grande partie transposables à la co-électrolyse de H₂O et CO₂. En effet, il s'agit bien de l'amélioration des propriétés de transport multi-espèces qui justifie la diminution de l'ASR et le décalage du courant limite en pression observé sur les courbes de polarisation expérimentales et simulées correctement au chapitre 3. D'autres mécanismes propres à la co-électrolyse, liés à la présence de réactions chimiques dans le cermet, nécessitent toutefois un focus particulier lors d'un fonctionnement sous pression.

4.1. Détermination du taux de conversion en pression

Le taux de conversion habituellement présenté en électrolyse et co-électrolyse est un taux de conversion faradique, calculé directement à partir du courant et des débits des gaz, comme nous l'avons présenté au chapitre 1 et rappelé ci-dessous (eq.(IV.4)).

$$\tau_{elec} = \frac{I}{n_{H_2O}^E + n_{CO_2}^E} \times 100 \quad (IV.4)$$

avec n_X^E le débit entrant d'H₂O et de CO₂ en mol.s⁻¹.

Ce calcul est parfaitement représentatif de l'état du système à pression atmosphérique car :

- en électrolyse simple, le produit ne peut être formé que par conversion électrochimique. Sa quantité est donc directement dépendante du courant.
- en co-électrolyse, d'une part les produits sont également formés par réaction électrochimique, consommant le même nombre d'électrons pour produire H₂ comme CO ; d'autre part, la réaction chimique (RWGS) modifiant l'équilibre chimique est équimolaire et forme une espèce réduite au détriment d'une autre.

En pression, ceci reste vrai en électrolyse simple. Cependant en co-électrolyse sous pression, des réactions chimiques non équimolaires et non équilibrées (d'un point de vue oxydant/réducteur produits par rapport à ceux consommés) interviennent. Concrètement, la formation de CH₄ par méthanation ou reformage à sec inverse nécessite 4 espèces réduites (2H₂ + 2CO ou 3H₂ + CO) par électrolyse et conduit à la formation de H₂O ou CO₂ comme sous-produit. L'équilibre prédit par le taux de conversion faradique est donc modifié. De plus, les sous-produits de la réaction pourraient être réduits de nouveau en consommant du courant. Néanmoins l'H₂ ou le CO re-formé ne serait pas un réel nouveau produit alors que le taux de conversion faradique augmenterait.

Un second taux de conversion, que l'on qualifiera d'« effectif », τ_{eff} , peut être défini pour rendre compte de ce décalage entre courant électrique et produits réellement récupérés en sortie. Il est calculé comme le ratio des débits d'espèces produites sur ceux des espèces réactives en entrée. Ce taux de conversion nécessite toutefois de connaître le débit pour chaque espèce en sortie, complexe à obtenir expérimentalement mais connu par simulation.

$$\tau_{eff} = \frac{n_{H_2}^S + n_{CO}^S + n_{CH_4}^S}{n_{H_2O}^E + n_{CO_2}^E} \times 100 \quad (IV.5)$$

avec n_X^S le débit de sortie d'H₂, CO et CH₄ en mol.s⁻¹. Dans le cas d'H₂, le débit de sortie ne comprend pas la part de gaz envoyée en entrée.

Ces deux taux de conversion, calculés tout au long de la courbe de polarisation simulée à 10 bar dans le chapitre 3 pour valider le modèle par rapport aux essais, sont tracés sur la Figure IV.6 en fonction du courant. Nous pouvons constater que le taux de conversion « effectif » est identique au taux de conversion faradique à faible courant puis devient plus faible à partir de 0,7 A.cm⁻² soit à une tension de 1,1 V. Cela signifie que jusqu'à ce point de divergence, les réactions chimiques de formation du CH₄ ne se produisent pas (de façon significative). La séparation des courbes traduit l'apparition de CH₄ dans l'électrode. L'écart

est de plus en plus marqué en fonction du courant, correspondant dans un même temps à une augmentation de la production de CH_4 . À $1,85 \text{ A.cm}^{-2}$ et $1,4\text{V}$, la différence s'élève à 20 points pour 3,5 % de CH_4 en sortie (de l'ensemble des gaz).

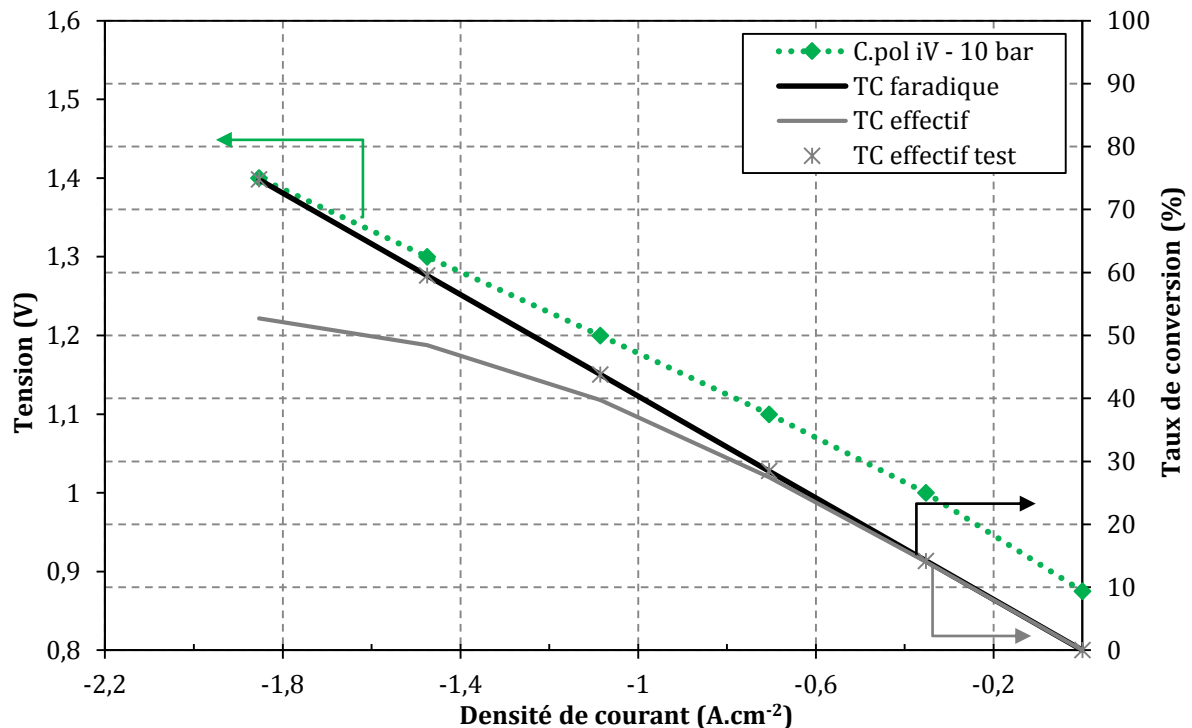


Figure IV.6 : Evolution en fonction du courant du taux de conversion faradique et du taux de conversion effectif relatifs à la courbe de polarisation simulée en co-électrolyse à 10 bar dans les conditions suivantes : Cell2, $18,5 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ de 58,5/6,5/35 vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, 36 NmL/min/cm^2 d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Modèle 2.

Pour vérifier l'origine de cette différence, liée simplement à la formation de CH_4 et/ou à une surconsommation électrique due à la réduction des sous-produits des réactions de formation de CH_4 , un second taux de conversion effectif a été calculé en remplaçant le débit de sortie ($n_{\text{H}_2}^S + n_{\text{CO}}^S + n_{\text{CH}_4}^S$) dans l'équation (IV.5) par ($n_{\text{H}_2}^S + n_{\text{CO}}^S + 4n_{\text{CH}_4}^S$). Ceci correspond au débit de sortie si le CH_4 n'était pas formé et que les quatre molécules de H_2 et CO n'étaient pas consommées. La courbe obtenue, nommée « TC effectif test » et tracée sur la Figure IV.6, se superpose parfaitement au taux de conversion faradique. Cela signifie que l'écart obtenu entre le taux de conversion effectif et le taux de conversion faradique est uniquement lié à la diminution du débit de sortie, de par la consommation de 4 moles pour former une seule mole de CH_4 . Les sous-produits des réactions de méthanation et de reformage à sec inverse ne semblent donc pas être réduits de nouveau.

Ce résultat montre également que la présence de CH_4 , même en faible proportion, et même si elle n'est pas souhaitée pour la suite du procédé, peut affecter fortement (dans un ratio 4) les quantités de H_2 et CO récupérées en sortie d'électrolyseur. Les conditions de fonctionnement, qui favorisent ou non la production de CH_4 , doivent particulièrement être adaptées selon les produits que l'on souhaite obtenir.

4.2. Distribution spatiale des espèces dans la cellule

Dans ce paragraphe, la répartition des espèces dans le cermet a été étudiée. La Figure IV.7 présente l'évolution des fractions molaires dans l'épaisseur de l'électrode support à trois positions différentes le long de la cellule en prenant en compte un rayon de 1 cm (avec alimentation au centre $r = 0$ cm et sortie en périphérie $r = 1$ cm) : à 0,1 cm du centre pour le graphique A, à 0,5 cm du centre pour le graphique B et à 0,9 cm pour le graphique C. Ces données ont été obtenues dans les mêmes conditions qu'au chapitre 3 ($18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Cell2) et correspondent à un fonctionnement à 10 bar et une tension de 1,3 V.

Premièrement, nous pouvons observer qu'au centre de la cellule (où arrivent les réactifs), il y a un fort gradient de concentration entre le canal et l'interface cermet/électrolyte. Cette constatation s'explique par un courant local plus important au centre la cellule que sur sa périphérie. Il en résulte un flux des espèces chimiques plus important au centre de la cellule conduisant aux forts gradients observés à cet endroit.

Par ailleurs, à 1,3 V où le taux de conversion est de 78 %, la consommation/production des espèces par les réactions électrochimiques à l'interface est très importante et devient limitée par la faible diffusion des gaz dans le cermet. Les surtensions de transport générées par ce phénomène, bien que diminuées par la pression restent importantes.

Nous pouvons noter que les gradients de fraction molaire sont plus forts pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ que pour CO_2/CO . Ceci provient du fait que la cinétique de la réduction de l'eau est plus rapide que celle du dioxyde de carbone au vu des valeurs de densité de courant d'échange i_0 . Les courants locaux relatifs à la réduction de H_2O sont donc supérieurs à ceux nécessaires à l'électrolyse du CO_2 . Les flux $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ au travers de l'électrode doivent être de ce fait plus importants que ceux pour le couple CO_2/CO , expliquant les différences de gradients de fraction molaire obtenues.

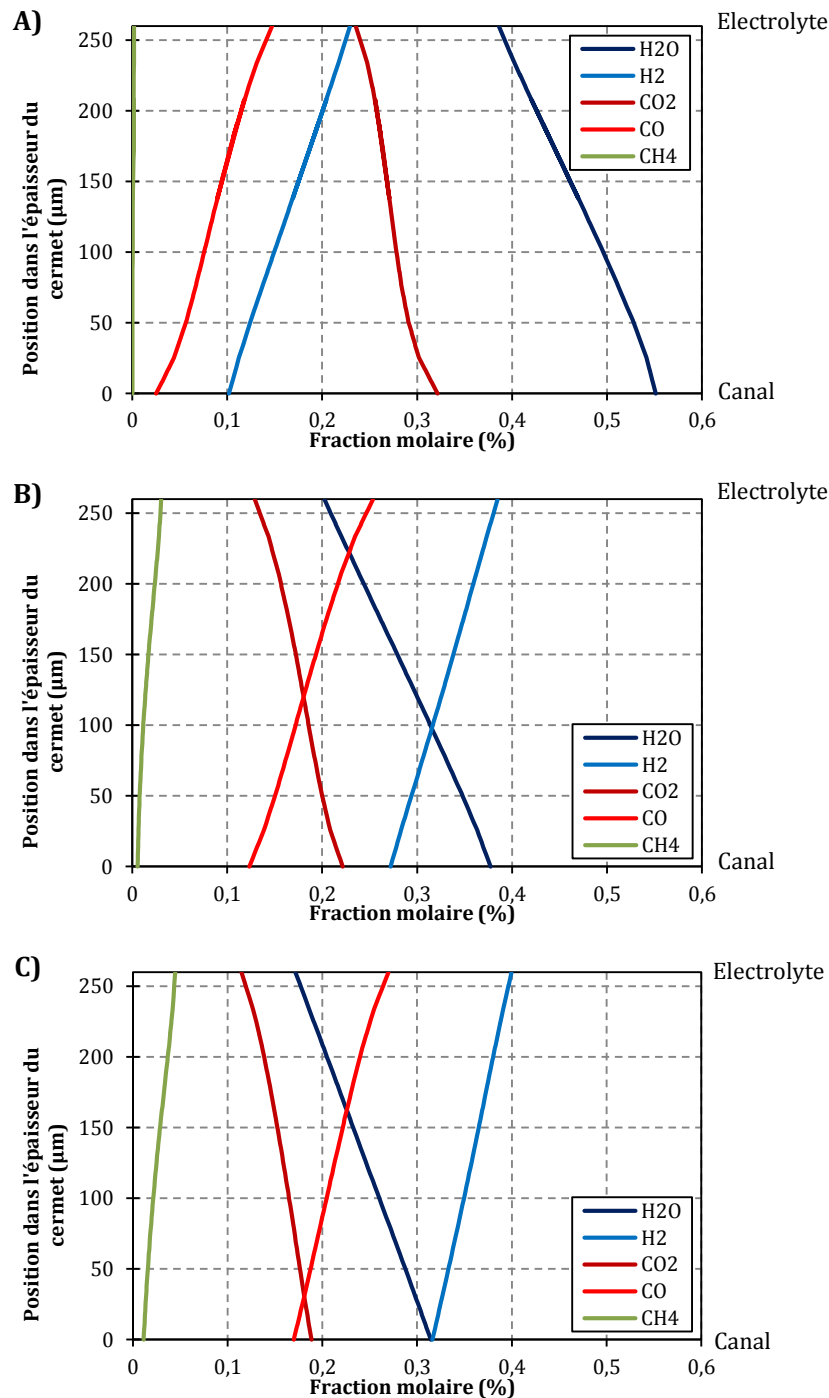


Figure IV.7 : Répartition des espèces dans l'épaisseur du cermet pour 3 positions le long du rayon de la cellule : A) à 0,1 cm du centre, B) à 0,5 cm du centre et C) à 0,9 cm du centre pour une tension de 1,3 V et une pression de 10 bar ($18,5 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35 \text{ vol.}\%$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, 800°C , Cell2).

En avançant le long de la cellule dans le sens du flux d'alimentation (du centre vers l'extérieur), les fractions molaires d'espèces consommées diminuent et réciproquement celles d'espèces produites augmentent. De plus, les gradients de fraction molaire entre chaque côté de l'électrode semble diminuer à l'exception du CH_4 . En effet, il n'y a pas de méthane produit à proximité du centre de la cellule. Le CH_4 apparaît en sortie de zone électrochimiquement

active de la cellule, du côté de l'interface avec l'électrolyte, là où la quantité d'H₂ et de CO est suffisante pour déplacer l'équilibre chimique dans le sens de formation de CH₄. Précisons que la zone électrochimiquement active est délimitée par la surface de l'électrolyte (rayon de 1 cm pour nos cellules, liée à la taille de l'électrode à O₂). La zone chimiquement active dépend quant à elle de la surface du cermet (rayon de 1,75 cm pour nos cellules). Nous avons pu vérifier que la formation de méthane était très faible une fois la zone électrochimiquement active dépassée. Ce point met bien en évidence la nécessité de notre approche couplée entre électrochimie et catalyse le long du trajet sur l'électrode.

4.3. Evaluation des contributions chimiques et électrochimiques

La proportion d'espèces consommées ou produites par réaction chimique a ensuite été étudiée. Pour cela, un taux global de réaction chimique ζ a été calculé pour chaque espèce de la façon suivante :

$$\zeta_X = \frac{\iiint_{V_{\text{cermet}}} r_X dV}{\left| \iiint_{V_{\text{cermet}}} r_X dV + \left| \frac{1}{2F} \iint_S |i_X| dS \right| \right|} \quad (\text{IV.6})$$

avec r_X le taux de formation de l'espèce X (déterminé par l'équation (III.38) décrite au chapitre 3) intégré dans le volume de l'électrode et le terme de droite au dénominateur correspondant au taux de l'espèce X qui réagit électrochimiquement.

Il convient ici de comparer quantitativement les contributions chimiques et électrochimiques. C'est pourquoi la valeur absolue du courant est utilisée dans le calcul. De plus, seul le signe du numérateur est conservé pour bénéficier de l'information sur la consommation (négatif) ou production (positif) « chimique » de l'espèce considérée.

Les résultats sont présentés sur la Figure IV.8 à 1 bar (graphique A) et 10 bar (graphique B) pour chaque espèce suivant la tension. Le méthane, n'étant pas une espèce qui peut être formée par voie électrochimique, n'est pas représenté. Aux deux pressions étudiées, le taux global de réaction chimique atteint 100 % à la tension la plus faible, correspondant à l'OCV. Cela provient simplement du fait que le courant ne circule pas à l'OCV, ne pouvant pas donner lieu à des réactions électrochimiques. L'équilibre chimique, qui se met en place à courant nul dans le cermet, permet la production de CO alors que cette espèce n'est pas introduite dans les réactifs qui alimentent la cellule. Sa formation est bien catalysée sur le cermet à base de nickel suivant la RWGS.

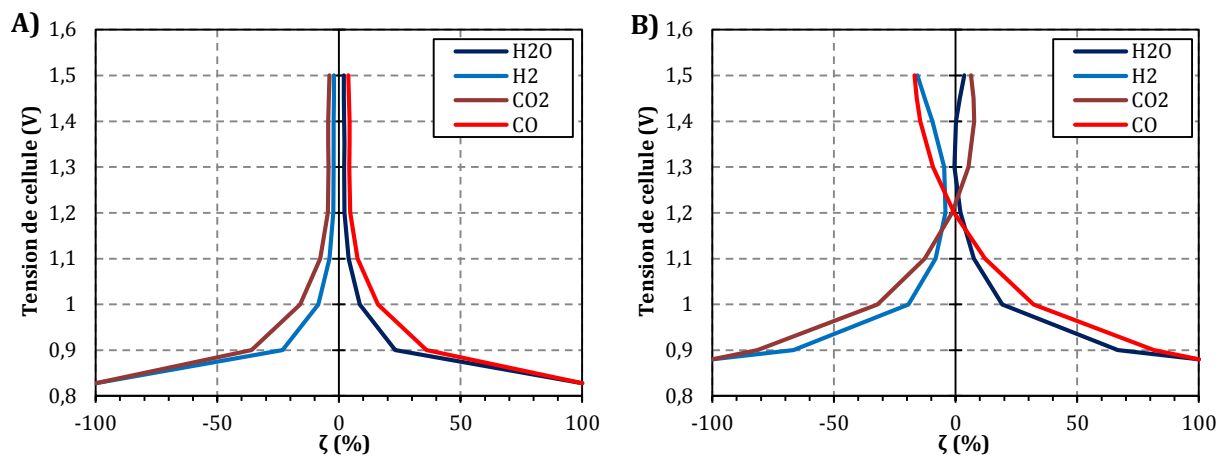


Figure IV.8 : Proportion de réaction chimique par rapport à la réactivité électrochimique pour chaque espèce active chimiquement et électrochimiquement à A) 1 bar et B) 10 bar ($18,5 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ de $58,5/6,5/35$ vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, $36 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'air à l'anode, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Cell2). Le signe négatif signifie que l'espèce est majoritairement consommée par les réactions chimiques.

Nous pouvons ensuite constater qu'à 1 ou 10 bar la part de réaction chimique décroît fortement par rapport à l'électrochimie quand la tension augmente, et ceux, pour toutes les espèces. À pression atmosphérique, la partie chimie représente moins de 10 % au-delà de 1,1 V. Ce pourcentage augmente jusqu'à 15 % sous l'effet de la pression, dans le cas du CO. Ceci montre que, dans les hypothèses de simulation dans lesquelles nous nous sommes placés, la formation de CO par réaction chimique n'est pas négligeable mais reste minoritaire par rapport à sa formation par réduction électrochimique du CO_2 . La bonne correspondance entre les mesures expérimentales et les données simulées obtenues précédemment au laboratoire, ou présentées dans ce manuscrit, vient appuyer le choix de considérer le couple CO_2/CO actif électrochimiquement (Aicart et al., 2015). Comme cela a été évoqué dans le premier chapitre, cette hypothèse est un point de divergence entre les différents modèles de co-électrolyse où certains d'entre eux ne considèrent le couple CO_2/CO que chimiquement actif (Kazempoor and Braun, 2014a).

Finalement, la différence la plus notable entre les courbes présentées à 10 bar par rapport à celles à 1 bar provient du changement de signe des valeurs de ζ pour le CO_2 et le CO. En effet, au-delà de 1,2 V, le CO_2 qui était jusque-là consommé, est produit par voie chimique tandis que le CO devient majoritairement consommé par l'équilibre des réactions chimiques. Dans le même temps, H_2 dont la consommation chimique ne représentait plus que 4 %, sert davantage de réactif pour être consommé jusqu'à 15 % à 1,5 V. En corrélant ces informations avec celles présentées sur la Figure III.19 obtenues dans les mêmes conditions de simulation, on observe très clairement que ces changements de comportements sont liés à l'apparition de

CH₄ dans le cermet à partir de 1,2 V. En dessous de cette tension, l'équilibre entre les réactions chimiques n'allait pas dans le sens de formation de CH₄. À partir de 1,2 V la quantité de H₂ et CO présente dans le cermet, produite essentiellement par électrochimie, est devenue suffisante pour déplacer l'équilibre chimique dans le sens de formation de CH₄, dont la cinétique est fortement améliorée en pression. En effet, les vitesses de réaction de méthanation et de reformage à sec inverse sont toutes les deux dépendantes de la pression selon une loi de puissance de type $(P_i)^4$ dans le sens direct (formation CH₄). H₂O et CO₂ étant des sous-produits de la réaction de méthanation et de reformage à sec inverse respectivement, leur quantité en tant que produit augmente à leur tour. Ainsi, dans les conditions de la Figure IV.8, 6 % de méthane sont formés à 10 bar et 1,5 V alors qu'il n'est jamais présent à pression atmosphérique. En conclusion, l'effet de la pression en co-électrolyse modifie modérément les cinétiques chimiques conduisant à l'activation de la formation d'une faible quantité de CH₄.

5. Conclusion intermédiaire

La première partie de ce chapitre, relative à l'étude des mécanismes dépendant de la pression a permis de montrer que dans les conditions de simulation choisies, seule la diminution des surtensions de transport et l'augmentation de l'*OCV* expliquaient l'évolution de l'allure de la courbe de polarisation en pression. Il a été clairement établi que l'amélioration du transport s'explique par une concentration plus importante des molécules sous pression qui augmente le flux de diffusion. Cette amélioration atteint néanmoins une limite à partir de laquelle les performances commencent à diminuer, à cause de l'augmentation continue de l'*OCV* avec la pression. Dans nos conditions de simulation, les performances diminuent à partir de 10 bar.

La validité de l'hypothèse faite sur les densités de courant d'échange indépendantes de la pression a également été étudiée. Les mécanismes réactionnels impliqués dans la réduction de l'eau semblent dépendre de la pression d'après les mesures préliminaires de SIE effectuées en pression. Néanmoins, une étude de sensibilité sur les densités de courant d'échange i_0 a montré que l'erreur commise sur les surtensions d'activation était faible pour des cellules de type Cell2 à 800 °C. À plus basse température où l'activation peut devenir plus importante, une étude du comportement sous courant de chaque électrode sous pression à l'aide de cellules symétriques serait nécessaire.

Une étude des mécanismes spécifiques à la co-électrolyse a également été réalisée. Cependant avant cela, la notion de taux de conversion a été précisée dans le cas de la co-électrolyse sous pression. La présence de réactions chimiques non équimolaires et non équilibrées (en oxydants et réducteurs) ne permet plus de décrire l'état du système uniquement via le calcul du taux de conversion faradique. Le taux de conversion effectif, calculé via les produits en sortie par rapport aux réactifs en entrée, est en fait plus faible que le faradique à partir d'une certaine tension, correspondant à l'apparition de CH_4 dans le système. Cette différence est liée à la diminution du débit de sortie due à la consommation de quatre moles d'espèces pour former une seule mole de CH_4 . Ces deux taux de conversion sont complémentaires pour connaître l'état dans lequel se trouve le système et l'impact de la chimie sur les espèces récupérées en sortie d'électrolyseur.

La répartition des espèces le long et dans l'épaisseur du cermet a permis de mettre en avant que le CH_4 se formait principalement en sortie de zone électrochimiquement active de la cellule où la quantité d' H_2 et de CO était importante. Le fait que la formation de CH_4 ne se poursuive ensuite que très peu dans la zone du cermet uniquement active chimiquement laisse penser que les cinétiques chimiques sont très rapides. Une étude plus approfondie des cinétiques en mode SOEC est cependant nécessaire. Néanmoins, un calcul thermodynamique simplifié présenté en annexe montre que le système serait proche de l'équilibre thermodynamique avec une quantité de CH_4 formée relativement faible dans les conditions simulées (800 °C, 10 bar).

Nous avons également pu observer qu'à pression atmosphérique ou à 10 bar dans nos conditions de simulation, la part pour chaque espèce, qui est produite ou consommée chimiquement, est faible devant la contribution électrochimique. De plus, la pression conduit à inverser le sens de consommation/production chimique des espèces CO_2/CO à partir d'une certaine tension, correspondante à la tension d'apparition du CH_4 . En effet, à basse tension, la RWGS entraîne une production de CO et une consommation de CO_2 . Inversement, à haute tension la production de CH_4 est activée en consommant du CO (par méthanation et reformage à sec inverse) et en produisant du CO_2 (par reformage à sec inverse). À plus basse température, la pression peut favoriser d'autres réactions chimiques telles que la réaction de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) qui pourraient modifier l'équilibre chimique. Des études cinétiques sous pression (qui ont commencé au sein du laboratoire LPH du CEA-LITEN avec la thèse de Pauline Thibaudeau) sont donc indispensables pour affiner ensuite la modélisation.

Dans la partie suivante, les modèles précédemment décrits seront utilisés d'un point de vue plus technologique afin de définir des conditions de fonctionnement les plus favorables.

II. Cartographies des performances de la cellule selon les conditions opératoires

La détermination des conditions de fonctionnement envisageables d'un électrolyseur fonctionnant à haute température n'est pas une opération simple. En effet, le cahier des charges comporte de nombreux critères à respecter pour avoir un système économiquement viable. Le système doit être performant pour des taux de conversion de la vapeur (qui peut elle aussi être coûteuse) relativement élevés, tout en limitant la dégradation des cellules. Plusieurs paramètres de fonctionnement peuvent être ajustés pour remplir ce cahier des charges. Ces paramètres sont le débit d'entrée des gaz, la composition des gaz d'entrée, la température des cellules du stack ainsi que la pression dans notre cas. En mode co-électrolyse, la composition de sortie peut également être un critère imposé.

Les outils de simulations permettent de balayer une large gamme de paramètres opérationnels et prédire les performances associées. Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur trois paramètres : le débit d'entrée des gaz à la cathode, la température et la pression des gaz. Les simulations ont été effectuées avec la même architecture de cellule (type Cell2) et de montage que pour la validation des modèles. Une représentation sous forme de cartographies a été adoptée pour présenter les résultats.

Trois critères pour le fonctionnement en électrolyse et co-électrolyse ont ici été retenus :

- La tension de travail : fonctionner à la tension thermoneutre semble intéressant d'un point de vue technologique et économique. En effet, la gestion thermique des empilements devient plus compliquée à d'autres tensions. De plus, le fonctionnement à cette tension est remarquable car, comme déjà précisé, la chaleur fournie par les irréversibilités permet de maintenir la cellule en température. Il n'y a plus besoin de source externe de chaleur (sauf pour vaporiser). Un fonctionnement légèrement exothermique peut aussi être intéressant pour récupérer la chaleur et préchauffer les gaz d'entrée. En électrolyse, où la tension thermoneutre est de $\approx 1,3$ V, une plage de tension entre **1,25 V** et **1,35 V** a donc été retenue. Une gamme différente sera prise en compte pour la co-électrolyse sous pression dont la tension permettant l'équilibre thermique (autotherme) peut varier en fonction des réactions chimiques in-situ.

- Le taux de conversion : les valeurs acceptables de taux de conversion varient suivant le type de système envisagé. Dans le cas où la source de chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau est illimitée et « gratuite », il n'y a pas de contrainte sur le taux de conversion des réactifs. Dans le cas le moins favorable où la vaporisation de l'eau à un coût et qu'il n'y a pas de recirculation des réactifs non consommés, le taux de conversion doit être compris entre **50** et **80 %** (Chatroux et al., 2015). Nous considérerons ce second cas.
- Le courant : plusieurs études montrent que la dégradation des cellules à oxyde solide est fortement impactée par la densité de courant à laquelle les cellules sont traversées (Ebbesen et al., 2014). Plus le courant sera faible, plus on pourra espérer une dégradation limitée des performances. Nous considérerons donc ici comme cible un fonctionnement jusqu'à **1 A.cm⁻²**. Nous plaçons une limite haute à **1,5 A.cm⁻²** tout en émettant une réserve sur la dégradation entre 1 et 1,5 A.cm⁻².

1. En mode électrolyse de l'eau

Les cartographies en électrolyse de l'eau ont été réalisées avec un mélange de 90/10 vol.% de H₂O/H₂ à la cathode, sans dilution à l'azote pour se rapprocher des conditions réelles de production d'hydrogène.

1.1. Etude des performances en fonction du débit cathodique

Dans un premier temps, nous nous sommes placés à pression atmosphérique pour obtenir des cartographies de référence auxquelles se comparer. Les cartographies présentes sur la Figure IV.9 ont été tracées à 1 bar et 800 °C. Le courant puis le taux de conversion en fonction du débit et de la tension ont tout d'abord été représentés pour déterminer la zone de fonctionnement cible respectant les critères énoncés précédemment. Le graphique A montre que le critère en courant ne peut pas être respecté sur toute la plage de tension pour la gamme de débits étudiés. Un fonctionnement à 1,35 V n'est possible que jusqu'à 17 NmL.min⁻¹.cm⁻². La gamme de débit s'étend en baissant légèrement la tension. Les valeurs de courant sont néanmoins élevées (> 1 A.cm⁻²) au-delà de 9 NmL.min.cm⁻² et la position verticale des lignes de courant montre que l'on se situe dans le domaine du courant limite, ce qui n'est pas envisageable pour un fonctionnement durable. Le graphique B vient appuyer cette constatation en montrant qu'en dessous de 11-12 NmL.min⁻¹.cm⁻² le taux de conversion dépasse 80 %, ce qui exclue les petits débits de notre zone de fonctionnement. À contrario, de

trop forts débits impliquent des taux de conversion faibles qui ne peuvent pas être acceptés dans le cadre technologique que nous nous sommes fixés.

La zone finalement délimitée en vert sur le graphique B a été reportée sur les graphiques C et D pour connaître la puissance électrique nécessaire pour produire un mètre cube d'hydrogène ainsi que la densité de puissance électrique consommée par la cellule. Le graphique C montre qu'à tension constante, la consommation électrique/production d'H₂ est indépendante du débit d'entrée des réactifs. Pour comprendre ce comportement qui n'est pas intuitif, considérons l'équation (IV.7) avec laquelle le calcul est réalisé.

$$\theta = \frac{\text{puissance consommée}}{\text{débit H}_2 \text{ produit}} = \frac{U \times I}{\frac{I}{2F} \times V_m \times 3600} \quad (\text{IV.7})$$

avec I le courant total qui traverse la cellule, V_m le volume molaire des gaz parfaits en Nm³.mol⁻¹ et le facteur 3600 pour passer des secondes aux heures.

Le dénominateur correspond au débit d'hydrogène produit. Il dépend directement du courant traversant la cellule. Néanmoins ce dernier se simplifie avec l'expression de la puissance au numérateur. Il n'y a alors plus aucun terme de l'expression qui varie selon le débit d'entrée. Ceci n'est cependant vrai que dans un système où aucune puissance d'éléments annexes n'est considérée (échangeurs thermiques, vaporisation de l'eau, préchauffage des gaz, etc..). Dans les autres cas, la simplification n'est plus possible. À titre comparatif, la consommation électrique/production d'H₂ d'un système développé au laboratoire prenant en compte les éléments annexes (sauf la vaporisation de l'eau) est de 3,5 kWh.Nm⁻³ dans des conditions de fonctionnement similaires aux nôtres, à la tension thermoneutre (Chatroux et al., 2015). Cette valeur est logiquement plus élevée que la consommation de 3,1 kWh.Nm⁻³ que nous obtenons ici.

La densité de puissance représentée sur le graphique D) suit le même comportement que le courant. La valeur relevée au milieu de la zone de fonctionnement cible (1,3 V ; 18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻²) est de $\approx 1,9 \text{ W.cm}^{-2}$.

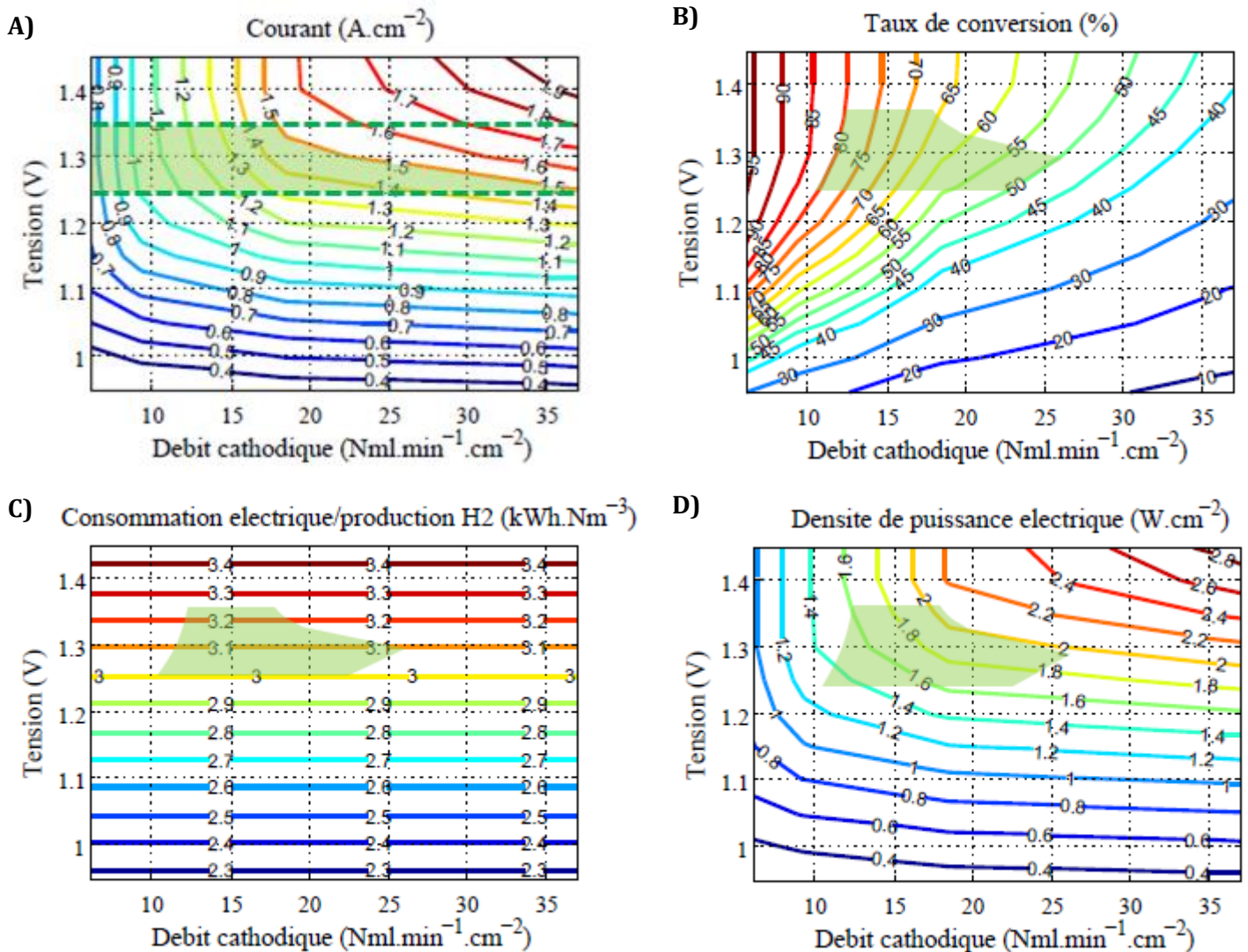


Figure IV.9 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction du débit et de la tension à 800 °C et 1 bar (90/10 vol.% de H₂O/H₂ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2).

Les cartographies présentes sur la Figure IV.10 ont été simulées dans les mêmes conditions que précédemment mais à une pression de 10 bar. La zone en vert sur le graphique A, où le courant est inférieur à 1,5 A.cm⁻², diminue en pression. Ceci provient du fait que les surtensions de transport sont diminuées en pression. Des courants plus forts sont donc atteints pour un débit donné, correspondant à des taux de conversion plus élevés. La zone qui réunit tous les critères pour un fonctionnement envisageable sur le graphique B est ainsi réduite. Elle est comprise entre 12,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² et 25 NmL.min⁻¹.cm⁻² à 800 °C et 10 bar. Le graphique C montre que la puissance consommée pour produire 1 Nm³ d'H₂ reste identique en pression, à tension constante. Ce résultat est tout à fait logique au regard de l'équation

(IV.7) qui ne dépend pas de

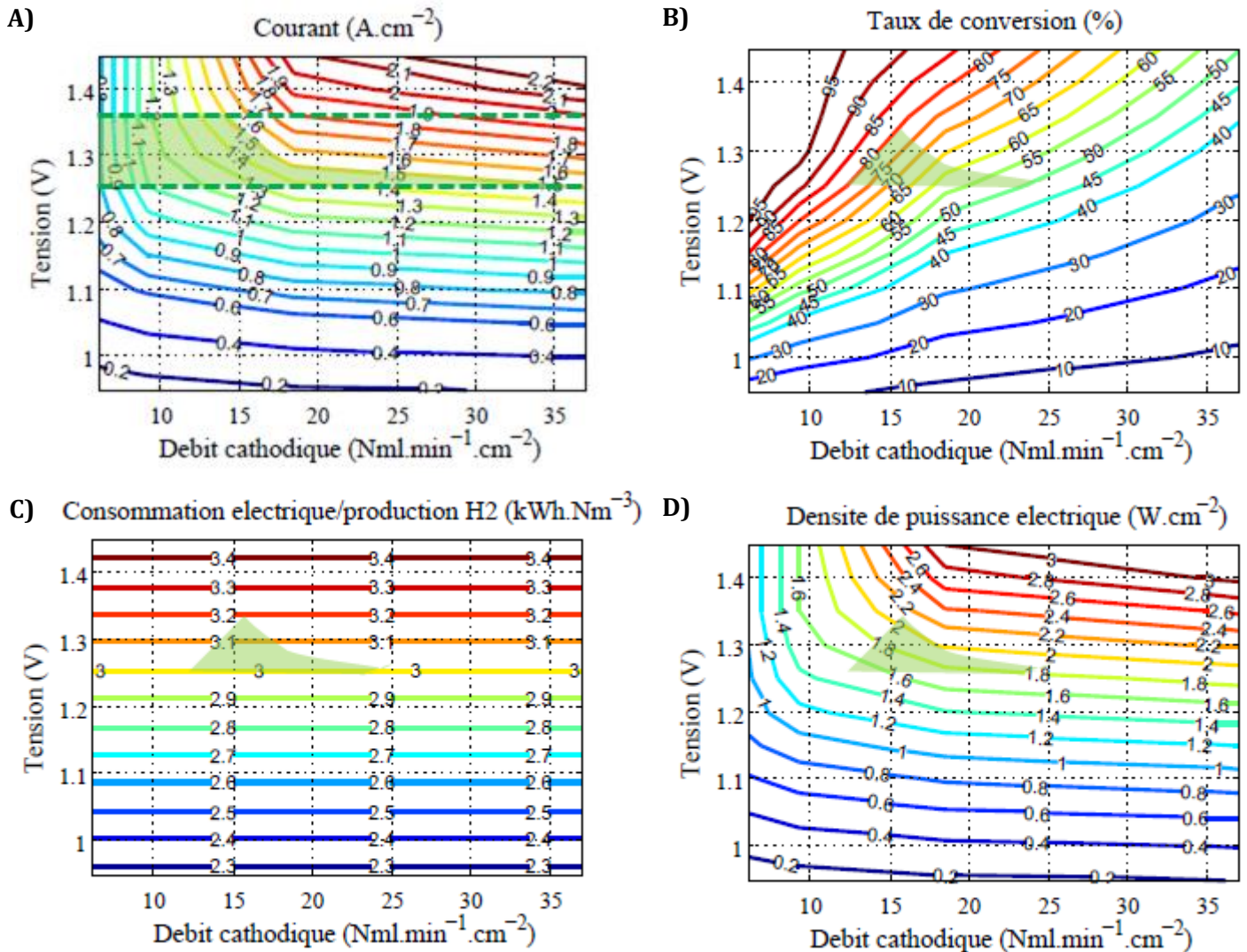


Figure IV.10 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction du débit et la tension à 800 °C et 10 bar (90/10 vol.% de H₂O/H₂ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2).

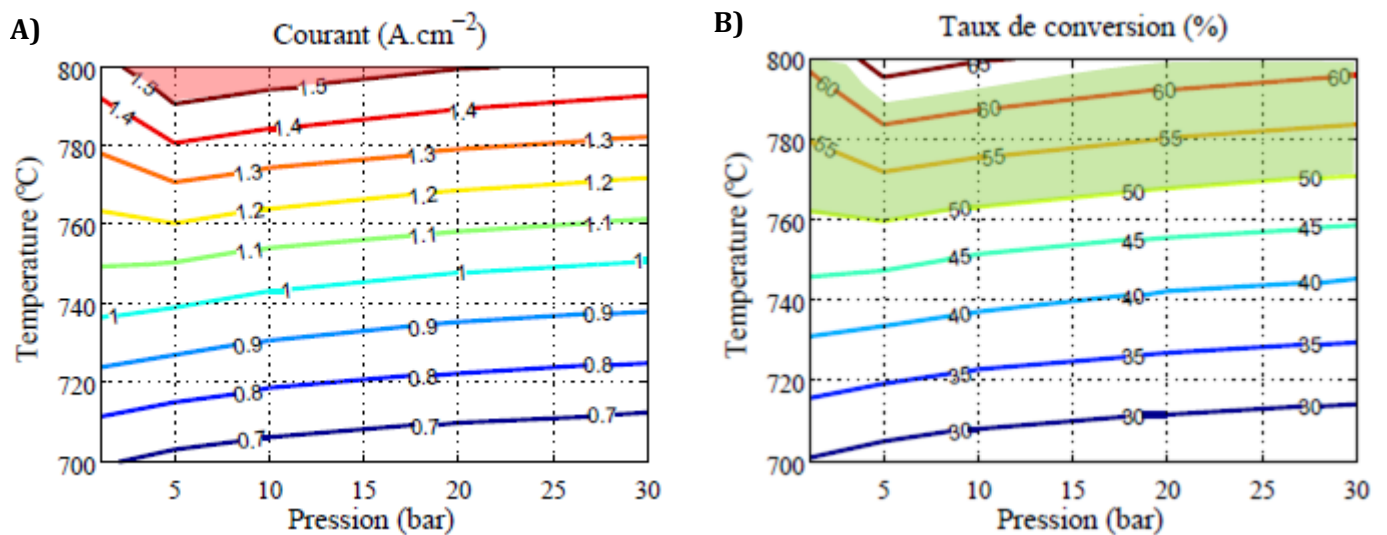
la pression. En effet, le volume molaire V_m du gaz est pris dans les conditions normales de pression et de température (1 bar, 0 °C) pour obtenir in fine un volume d'hydrogène en Nm³. Toutefois à courant fixé, pour des valeurs à partir de 1 A.cm⁻², la tension correspondante diminue en pression. La puissance correspondante nécessaire pour produire 1 Nm³ d'H₂ sera donc plus faible.

Les débits permettant de respecter les critères de courant et taux de conversion fixés sont compris entre 12,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² et 25 NmL.min⁻¹.cm⁻² à 1 et 10 bar. Néanmoins, les courants déjà importants à 800 °C deviennent trop élevés en pression dès 1,3 V réduisant la zone de fonctionnement par rapport à celle définie à pression atmosphérique. Nous avons

donc réalisé des simulations à différentes pressions et températures pour étudier l'évolution de la zone de fonctionnement cible et examiner si des courants plus faibles pouvaient être obtenus.

1.2. Etude de la validité du domaine de fonctionnement en pression et température

Afin d'étudier l'évolution suivant la température et la pression de la zone définie précédemment, nous nous sommes placés au centre de la zone de fonctionnement déterminée à pression atmosphérique et 800 °C sur la Figure IV.9 : 1,3 V et 18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻². La pression et la température ont ensuite été modulées de 1 à 30 bar et de 800 à 700 °C. Il est important de préciser que la tension thermoneutre n'évolue que très peu en électrolyse de l'eau en fonction de la température et en fonction de la pression (Henke et al., 2011). La tension de 1,3 V peut donc être considérée comme le thermoneutre sur tout le domaine de pression et de température étudié. Les cartographies obtenues sont présentées sur la Figure IV.11.



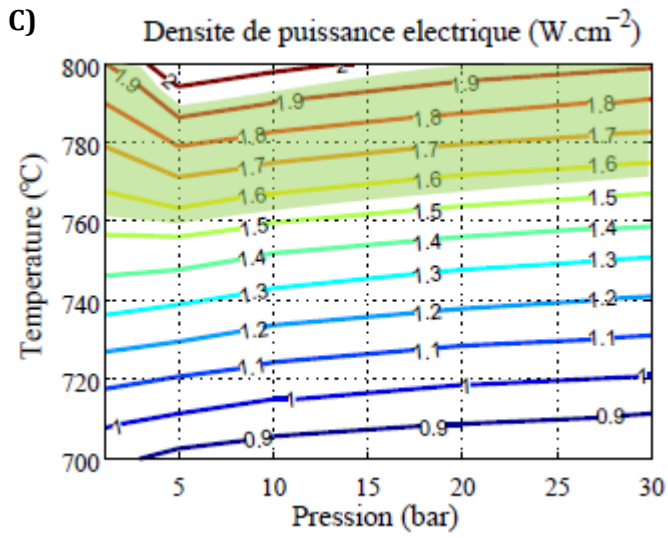


Figure IV.11 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction de la pression et de la température à 1,3 V et $18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (90/10 vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2).

Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'en baissant la température, de moins bonnes performances sont observées, entraînant une diminution du courant. Ce dernier n'est toutefois que peu influencé par la pression. Autrement dit, les cartographies présentes sur cette figure permettent d'observer que la pression a un impact limité sur les performances par comparaison à l'effet de la température.

Dès 790 °C, il semble possible de fonctionner sur toute la gamme de pression étudiée. Cependant, la baisse des performances se traduit par une baisse du taux de conversion. Nous pouvons donc noter qu'en dessous de 760 °C, le taux de conversion devient inférieur à 50 %. Le point de fonctionnement à 1,3 V et 18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² est valide entre 1 et 30 bar et entre 760 et 790 °C.

1.3. Optimisation des performances par ajustement couplé du débit et de la température

En constatant que la température permettait d'abaisser le taux de conversion et que le taux de conversion maximum de la zone de fonctionnement définie sur la Figure IV.11 ne dépassait pas 65 %, nous avons étudié l'évolution du courant et du taux de conversion en fonction du débit et de la température. En effet, nous pouvions espérer, en baissant la température, atteindre des taux de conversion plus élevés grâce à des débits plus faibles tout en restant en deçà de la limite de 80 % fixée. Les résultats sont présentés pour la tension thermoneutre sur la Figure IV.12 à 1 bar pour les graphiques A et B et à 10 bar pour les graphiques C et D.

À pression atmosphérique, seule une zone étroite proche de 800 °C avec des débits supérieurs à 23 NmL.min⁻¹.cm⁻² présente des courants trop importants. Le critère sur le taux de conversion vient cependant réduire la zone de fonctionnement envisageable. Néanmoins, comme attendu, il apparaît possible de fonctionner avec des petits débits à des taux de conversion proches de 80 %, avec des courants inférieurs à 1 A.cm⁻² et pour des températures inférieures à 800 °C.

La pression vient légèrement modifiée la zone délimitée à pression atmosphérique (cf. Figure IV.12). À 800 °C, les performances sont améliorées donc les courants et le taux de conversion sont augmentés. Dans ce cas, la zone non valide (trop fort courant) devient plus grande. Cependant, à plus basse température entre 700 et 720 °C et très faible débit, les performances sont légèrement diminuées (augmentation de l'OCV trop grande devant l'amélioration du transport) entraînant un décalage en température de la limite maximale de taux de conversion. Ainsi, il n'est pas possible de travailler au-dessus de 710 °C à pression

atmosphérique à $6 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, alors que 10°C peuvent être gagnés pour ce débit en passant à 10 bar.

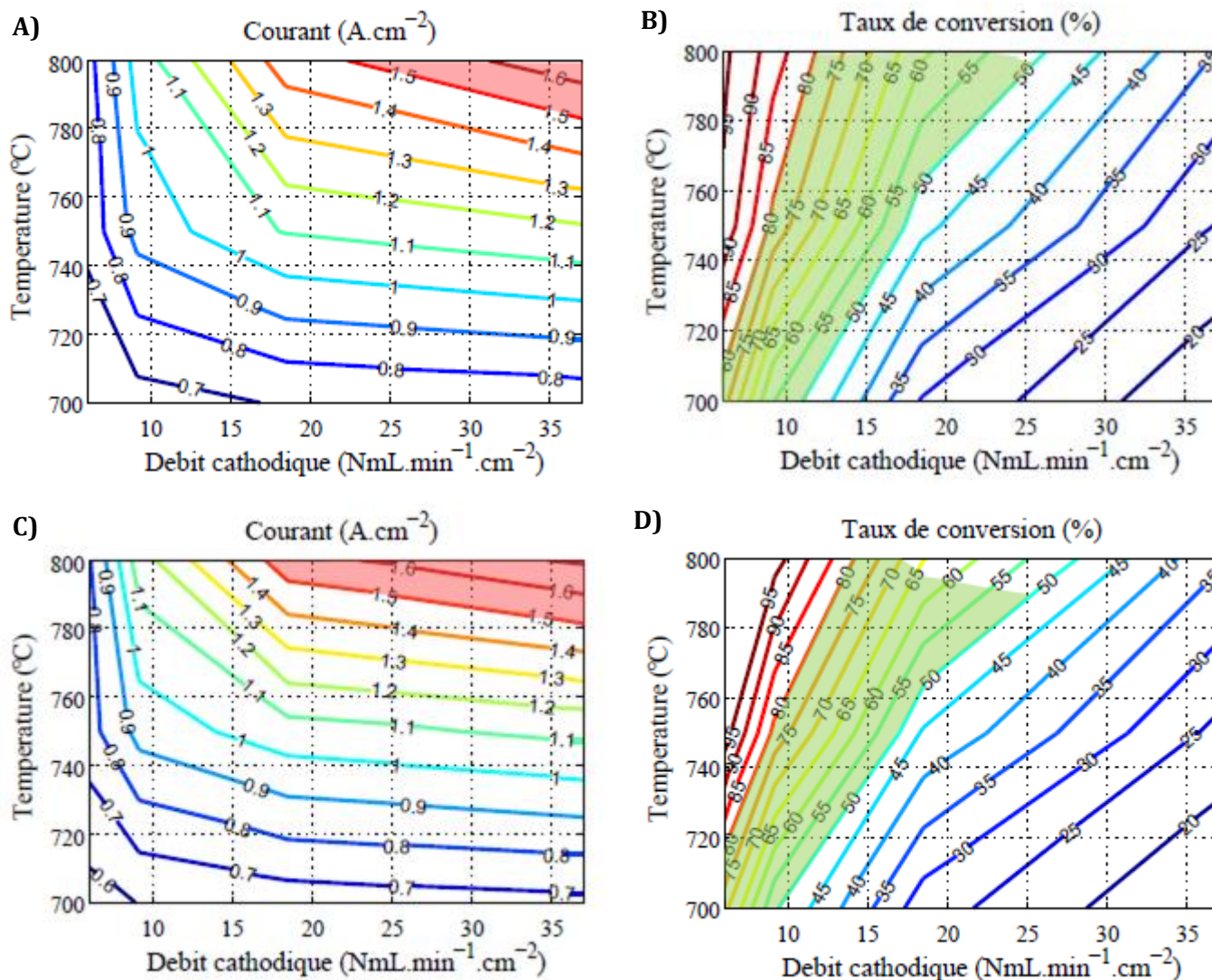


Figure IV.12 : Cartographies de fonctionnement en électrolyse en fonction du débit et de la température à 1,3 V et à A), B) 1 bar et C), D) 10 bar (90/10 vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2).

En résumé, la diminution de la température combinée à la diminution du débit permet de fonctionner à de forts taux de conversion mais pour des courants plus faibles, ce qui est plus propices à des performances maintenues en durabilité. La zone de validité évolue de 700°C entre 6 et $11 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 800°C entre 12,5 et $25 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le passage de 1 à 10 bar n'a qu'un faible impact, réduisant légèrement la zone possible de fonctionnement à cause de trop forts courants.

2. En mode co-électrolyse

Des cartographies en co-électrolyse ont été réalisées dans les mêmes conditions de gaz que celles pour lesquelles le modèle a été validé : 58.5/6.5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode. Une démarche similaire à celle mise en œuvre en électrolyse a été effectuée en étudiant dans un premier temps la variation des différents paramètres en fonction du débit à pression atmosphérique et 800 °C. Puis, les effets de la pression et de la température ont été spécifiquement étudiés.

2.1. Performances en fonction du débit cathodique

La Figure IV.13 présente les résultats obtenus pour des simulations à 800 °C et 1 bar. Dans ces conditions de pression et température, la tension autotherme qui correspond à la tension pour laquelle la somme des termes sources thermiques est nulle (cartographie A), se situe vers 1,35 V. Comme attendu, cette valeur est comprise entre 1,29 V et 1,46 V (tensions thermoneutres pour la réduction d'H₂O et de CO₂ respectivement) de par la présence de deux espèces électrochimiquement actives (Aicart et al., 2014; Sun et al., 2012). Cette tension est également influencée par la présence de la RWGS, légèrement endothermique dans le sens de formation de CO ($\Delta_r H^{RWGS}(800\text{ °C}, 1\text{ bar}) = 34\text{ kJ.mol}^{-1}$ (Chase, 1998)). Au-delà de la tension autotherme le fonctionnement est exothermique alors qu'en dessous de cette tension caractéristique, le régime est endothermique. La zone de tension définie comme acceptable autour de la tension autotherme est alors ajustée selon la valeur calculée. Dans le cas simulé sur la Figure IV.13, la plage de tension retenue est comprise entre 1,3 V et 1,4 V.

Comme en électrolyse, les courants élevés atteints sur la cartographie B pour les débits simulés les plus grands ainsi que les forts taux de conversion atteints aux faibles débits sur la cartographie C, viennent réduire la zone de fonctionnement autorisée par les critères établis préalablement. Tout comme en mode électrolyse, la consommation électrique relative à la production de 1 Nm³ de produit (H₂ et CO à 1 bar) reste constante en mode co-électrolyse à pression atmosphérique pour une tension donnée en fonction du débit d'entrée. En effet, la RWGS, qui consomme une espèce réduite pour en produire une autre ne vient pas modifier le fait que la quantité totale de H₂ et CO soit directement proportionnelle au courant.

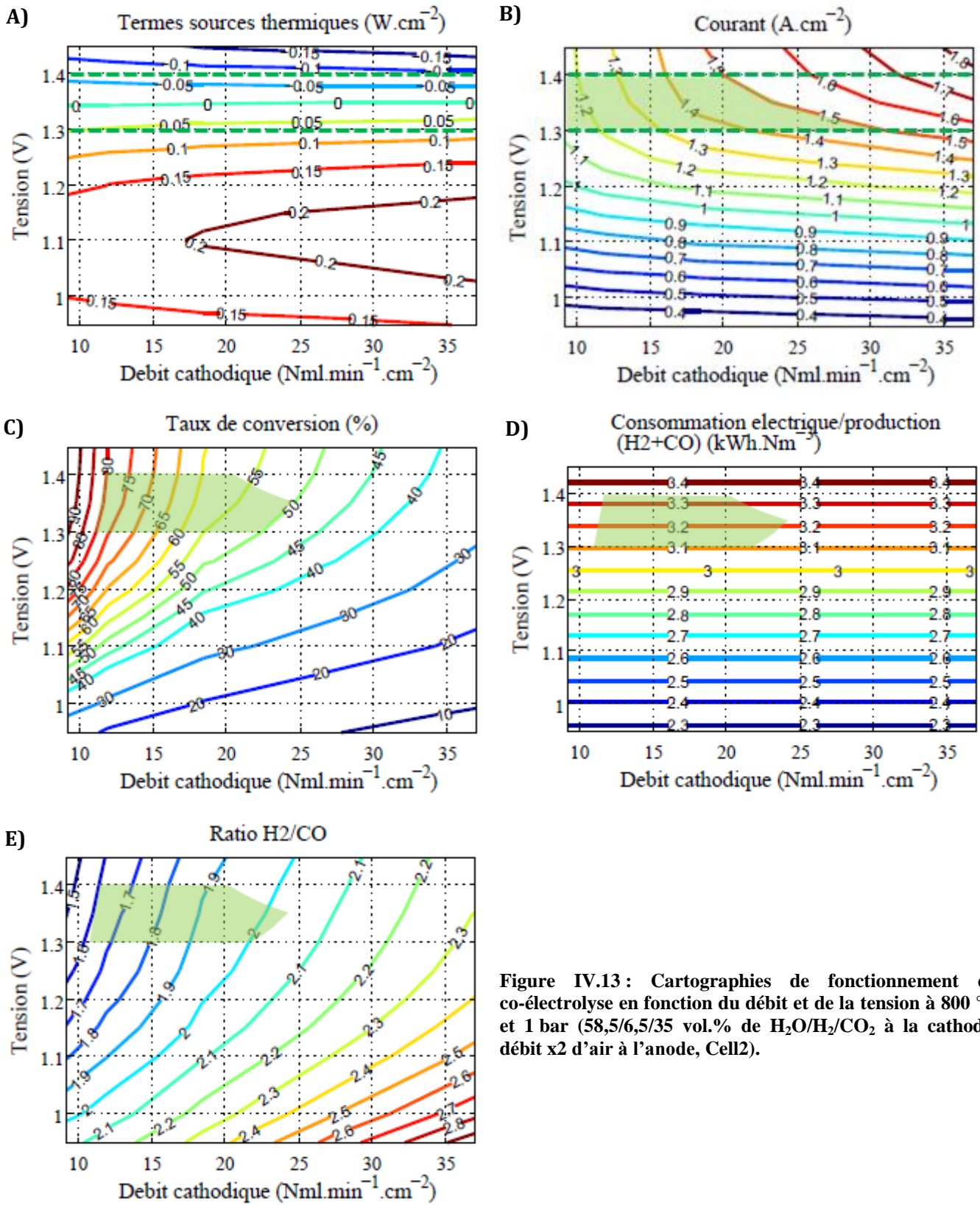
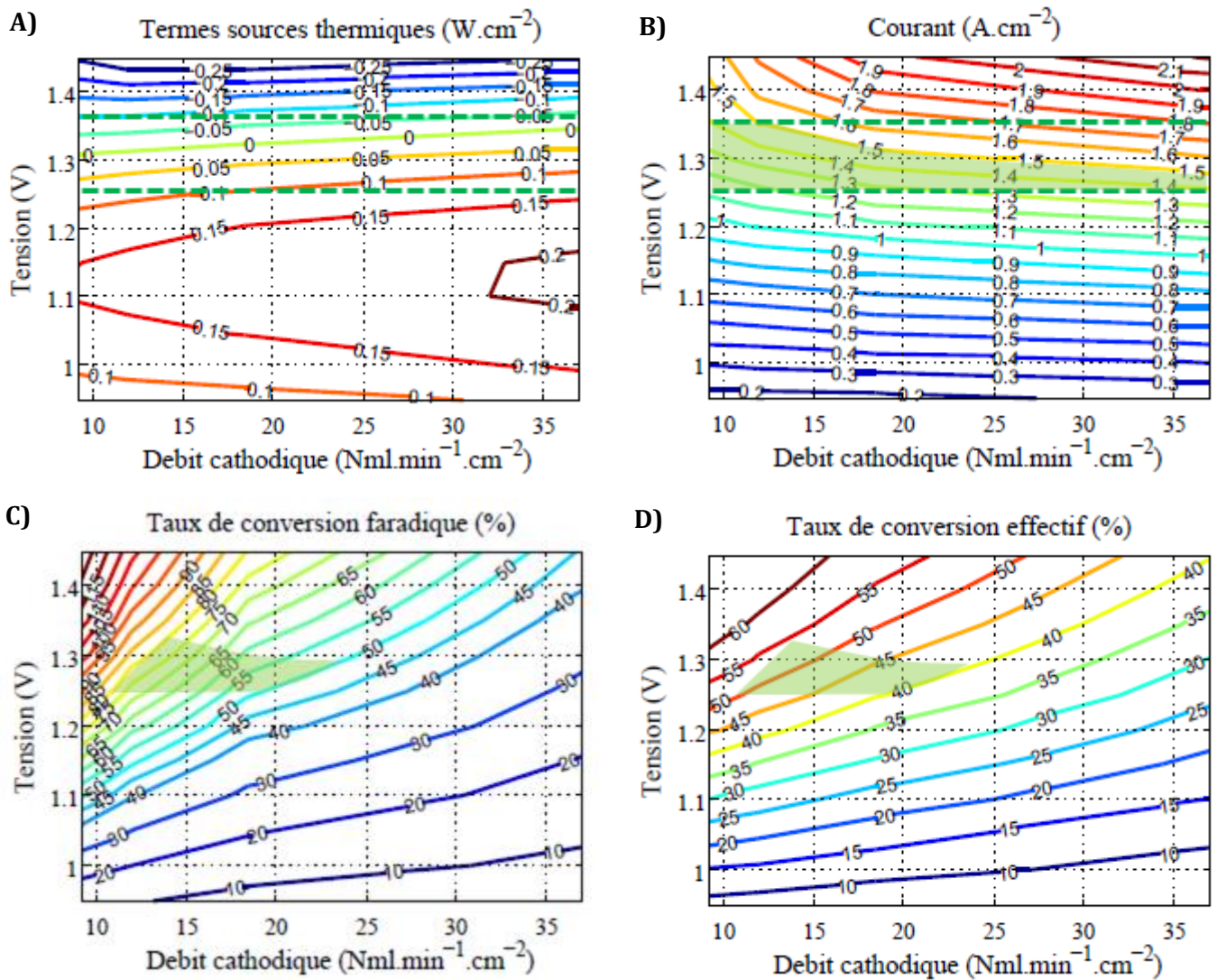


Figure IV.13 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la tension à 800 °C et 1 bar (58,5/6,5/35 vol.% de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2).

Autrement dit, la composition sera impactée mais pas la quantité totale de produits. La simplification du courant peut donc bien être effectuée dans l'équation (IV.7), conduisant à la cartographie D identique à celle en électrolyse. Néanmoins, à courant constant pour une valeur de débit donnée, la tension est supérieure en co-électrolyse par rapport au mode électrolyse et la consommation électrique associée est donc plus importante (pour $I = 1,5 \text{ A.cm}^{-2}$ à $20 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, en électrolyse $U = 1,32 \text{ V}$ et $\theta = 3,15 \text{ kWh.Nm}^{-3}$ (Figure IV.9) alors qu'en co-électrolyse $U = 1,4 \text{ V}$ et $\theta = 3,35 \text{ kWh.Nm}^{-3}$). Ceci est en accord avec les observations reportées dans la littérature sur les performances en mode co-électrolyse plus faibles qu'en électrolyse, lié à la réduction du CO_2 moins rapide que celle de H_2O ainsi qu'à la plus grande difficulté de diffusion du couple CO/CO_2 par rapport à $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Aicart et al., 2014; Ebbesen et al., 2012; Zhan et al., 2009). Finalement, le ratio H_2/CO tracé sur le graphique E dans la zone de fonctionnement retenue évolue de 1,6 à 2 en augmentant le débit.

La Figure IV.14 présente les mêmes graphiques que précédemment à une pression de 10 bar. Les termes sources thermiques ont été calculés de nouveau pour observer l'impact des réactions chimiques exothermiques (méthanation et reformage à sec inverse) favorisée en pression. La cartographie A montre une diminution de la tension autotherme (pour laquelle la somme des termes sources est nulle) sur toute la plage de débit simulée. Cette diminution n'est cependant pas égale et est plus marquée pour les plus faibles débits, atteignant $\approx 1,3 \text{ V}$ à $9 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Ceci témoigne de la présence de réactions exothermiques dans la cellule qui viennent modifier l'équilibre thermique (Sun et al., 2012). L'évolution de la tension autotherme en augmentant la pression conduit à modifier la plage de tension retenue pour le fonctionnement cible. Elle est définie dans ce cas d'étude entre 1,25 V et 1,35 V. Le courant, représenté sur le graphique B, est, comme attendu, plus important en pression. Les valeurs hautes obtenues à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ viennent réduire la zone de fonctionnement envisageable. Cette zone est également fortement impactée par le taux de conversion. Comme nous avons pu le voir dans la partie I de ce chapitre, deux taux de conversion peuvent être calculés pour qualifier la co-électrolyse en pression. Ils sont représentés sur les graphiques C et D.



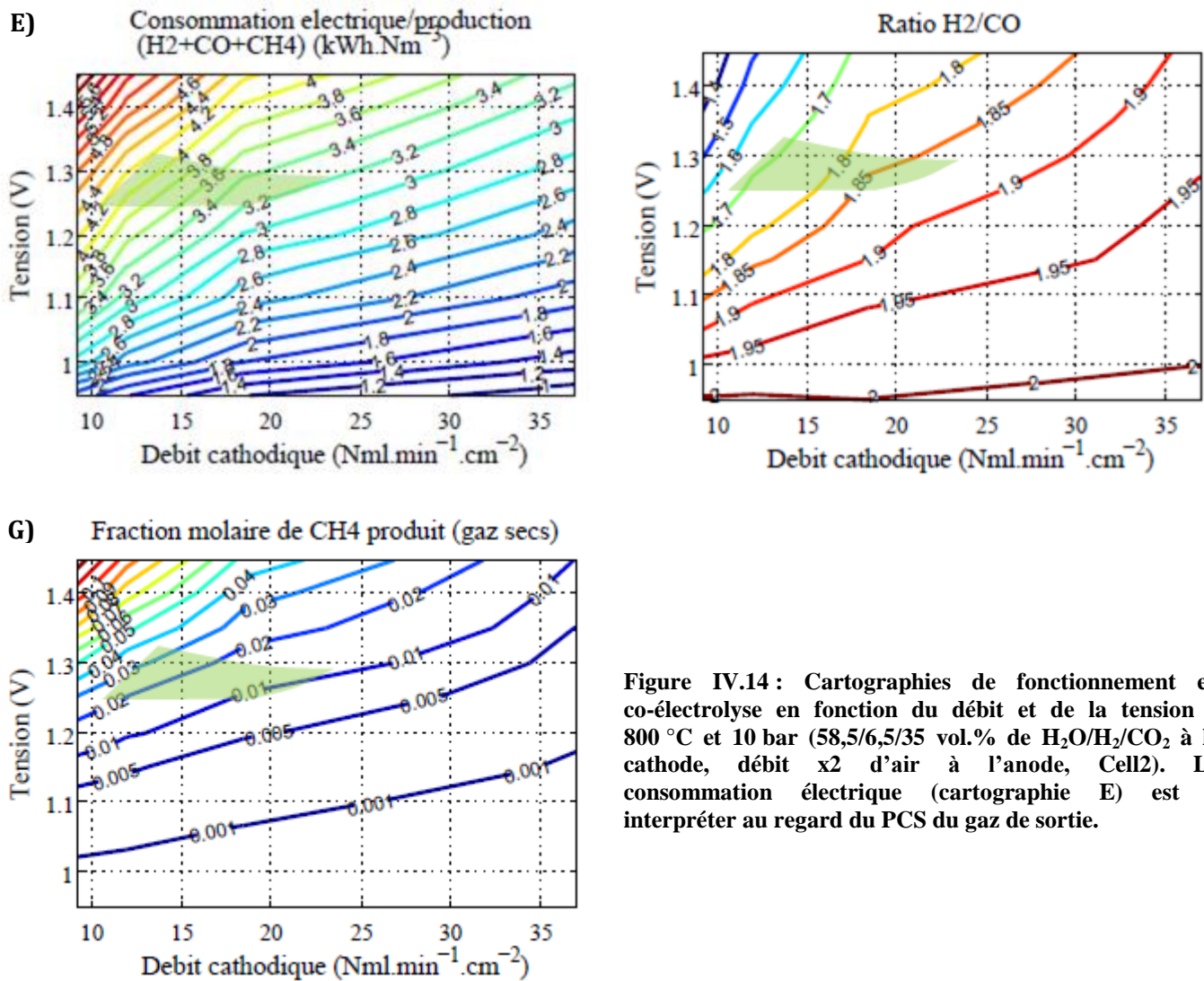


Figure IV.14 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la tension à 800 °C et 10 bar (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2). La consommation électrique (cartographie E) est à interpréter au regard du PCS du gaz de sortie.

Les limitations hautes et basses sont placées sur le taux de conversion faradique auquel la consommation de courant est associée. Aucune limite n'est placée sur le taux de conversion effectif dont les valeurs acceptables dépendront de l'application et de la nature des gaz souhaités en sortie d'électrolyseur. La zone de fonctionnement cible reste ici comprise entre les mêmes bornes de débit qu'à pression atmosphérique, c'est-à-dire entre 11 et 23 NmL.min⁻¹.cm⁻². Nous pouvons remarquer que l'écart entre les deux taux de conversion s'accroît vers les faibles débits et hautes tensions dû à la forte augmentation de la fraction de CH₄ (graphique G).

De plus, nous pouvons noter qu'à faible débit et forte tension, le taux de conversion faradique dépasse 100 %. Cela traduit une consommation d'électricité supérieure à la quantité nécessaire pour réduire tous les réactifs initiaux. Ce phénomène pourrait donc être dû à l'utilisation de courant supplémentaire pour réduire de nouveau les sous-produits des réactions chimiques de formation de CH₄. Nous pouvons supposer que de tels points de fonctionnement peuvent s'avérer dangereux pour la cellule. En effet, dans les zones où le CH₄ n'est pas catalysé et donc sans H₂O et CO₂ supplémentaires la cellule pourrait souffrir.

Contrairement aux cas précédents, la consommation électrique pour la production de 1 Nm³ de produit (H₂ + CO + CH₄ confondus) n'est plus constante en fonction du débit pour une tension donnée, de par la présence des réactions chimiques non équimolaires avec une espèce non « électro-active ». En mettant en parallèle les graphiques E et G, nous pouvons observer que plus il y a de CH₄ formé à la cathode, plus la consommation électrique nécessaire pour former la même quantité de syngas augmente. Ceci est en accord avec le fait que plus il y a de CH₄ formé, plus la quantité totale de syngas diminue. Il faudra donc d'avantage de réactifs convertis en produits, donc de courant, pour obtenir une quantité égale de syngas en sortie d'électrolyseur s'il y a méthanation. En effet, pour récupérer un Nm³ de CH₄, la consommation électrique est multipliée par 4 par rapport à celle pour un Nm³ de syngas contenant seulement H₂ et CO, sans pour autant signifier que l'étape de réduction de H₂O et CO₂ soit plus énergivore. Les cartographies faisant intervenir cette consommation électrique doivent donc être interprétées au regard de l'énergie contenu dans le gaz de sortie selon sa composition.

Dans la zone remplissant les critères de tension, courant et taux de conversion définis la consommation électrique évolue de 3,2 à 4,2 kWh.Nm⁻³ en diminuant le débit pour un taux de CH₄ augmentant de 1 à 4 %. Ces valeurs de consommation électrique sont logiquement au-dessus de celles calculées à pression atmosphérique (3,1 – 3,3 kWh.Nm⁻³) puisqu'il n'y a pas

de CH_4 produit. Le ratio de H_2/CO évolue quant à lui suivant les mêmes tendances que l'évolution de la fraction molaire de CH_4 . Le ratio diminue plus il y a de CH_4 sur la cellule. Il passe de 1,9 à 1,7 en abaissant le débit dans la zone de fonctionnement envisageable.

2.2. Variation du débit cathodique couplée à modification de la température

Afin d'étudier l'effet de la température et de la pression sur les performances et la formation de CH_4 in situ tout en se plaçant à différents débits, la tension de la cellule a été fixée.

La Figure IV.15 est constituée de cartographies obtenues de 700 à 800 °C à 10 bar pour une tension de 1,3 V proche de la tension autotherme calculée précédemment à 800 °C et 10 bar.

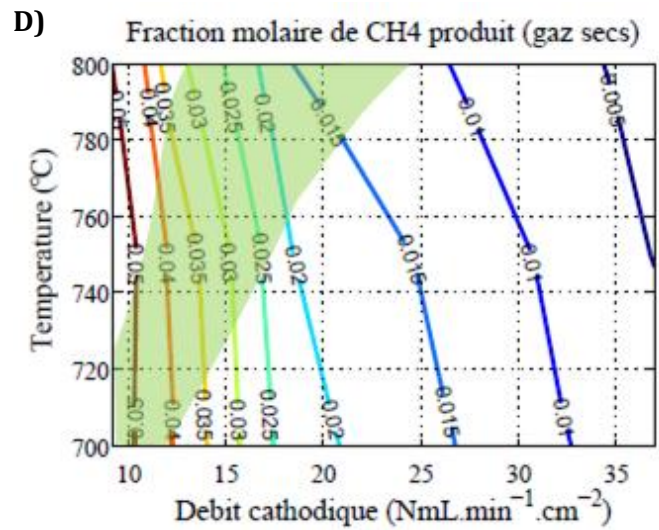
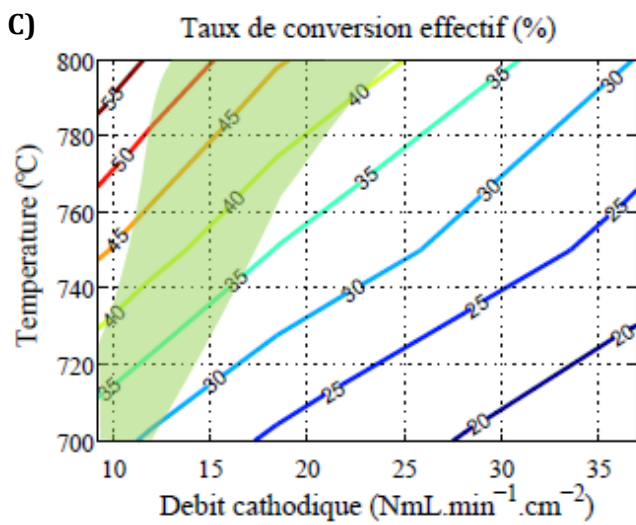
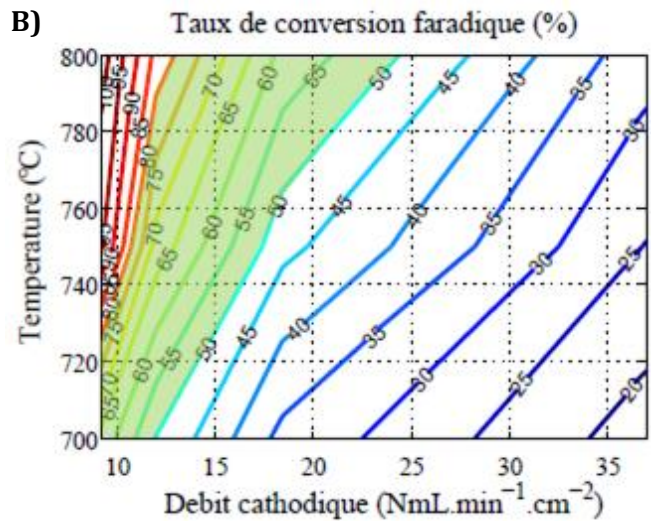
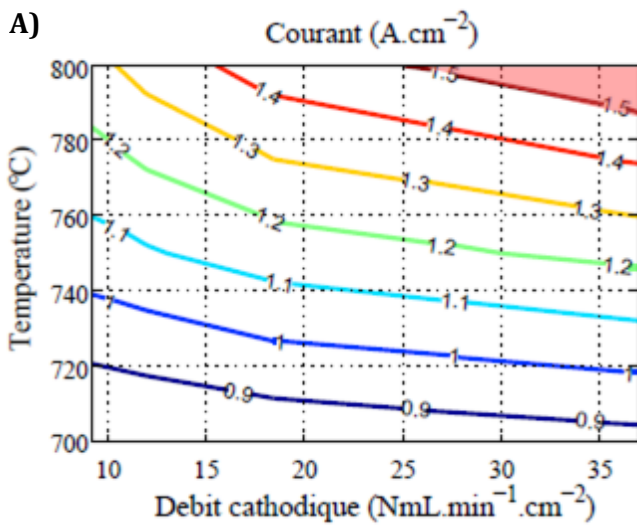
La

Figure IV.16 regroupe les cartographies simulées dans les mêmes conditions de température et tension pour une pression de 30 bar.

La Figure IV.15 se place à 1,3 V et 10 bar. Comme en électrolyse de l'eau, la diminution de la température entraîne une diminution du courant (graphique A), plus propice à la limitation de la dégradation des cellules. Cependant, cela correspond à une baisse des performances électrochimiques (augmentation de l'activation des réactions électrochimiques et de la résistance ohmique) qui se traduit par une diminution du taux de conversion faradique pour chaque débit (cartographie B). Le taux de conversion effectif décroît également car il y a moins de produits formés par voie électrochimique donc la quantité totale de produits diminue. L'évolution de la production de CH_4 apparaît pour autant constante avec la température entre 700 et 800 °C avec 5 % de CH_4 produit au maximum pour les débits les plus faibles. Cette observation masque le fait que la diminution de la température favorise la production de CH_4 , dont la fraction en sortie est maintenue constante malgré de moins bonnes performances électrochimiques et donc moins de H_2 et CO disponibles pour produire du CH_4 . La consommation électrique d'un Nm^3 de syngas suit la même évolution que la fraction de CH_4 et tend vers 5 kWh. Nm^{-3} au plus faible débit simulé. La variation des termes sources thermiques montre qu'en baissant la température, la cellule fonctionne en régime exothermique à 1,3 V aux faibles débits (et régime endothermique aux forts débits). Cela signifie que la tension autotherme diminue en température, sous l'effet des réactions chimiques. La tension autotherme à 700 °C est alors inférieure à 1,3 V. À cette tension, les performances électrochimiques seront néanmoins abaissées.

Chapitre 4

Simulations du fonctionnement en mode électrolyse et co-électrolyse



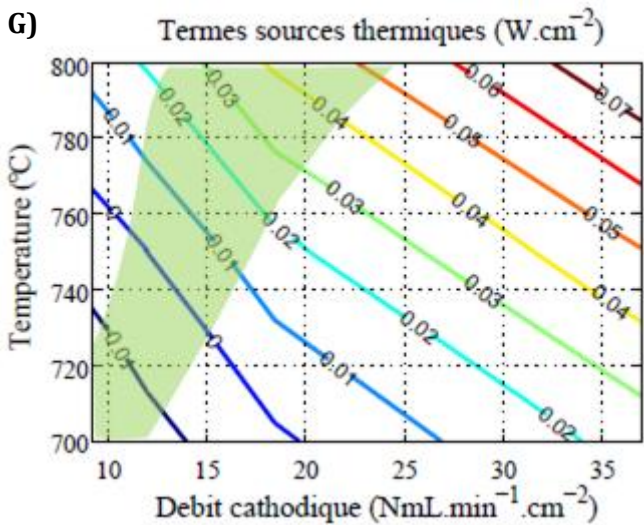
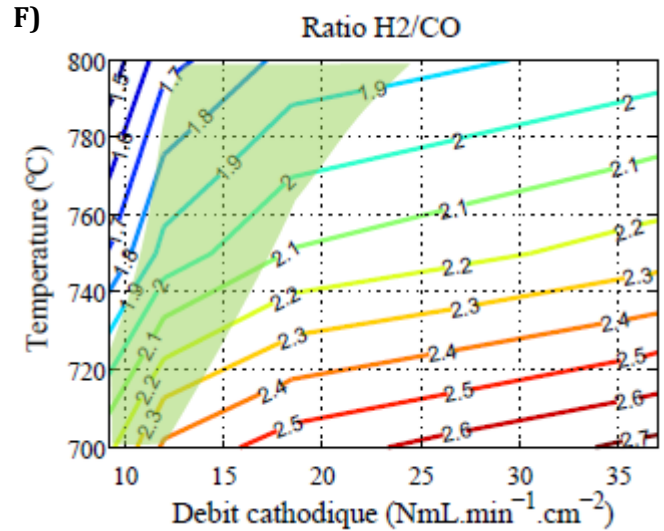
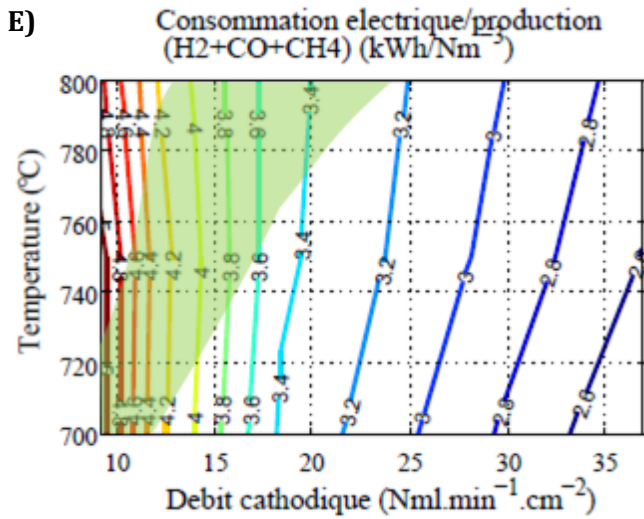
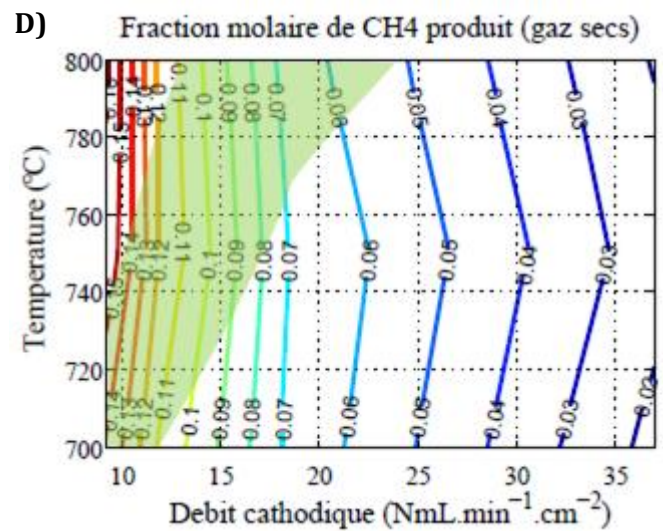
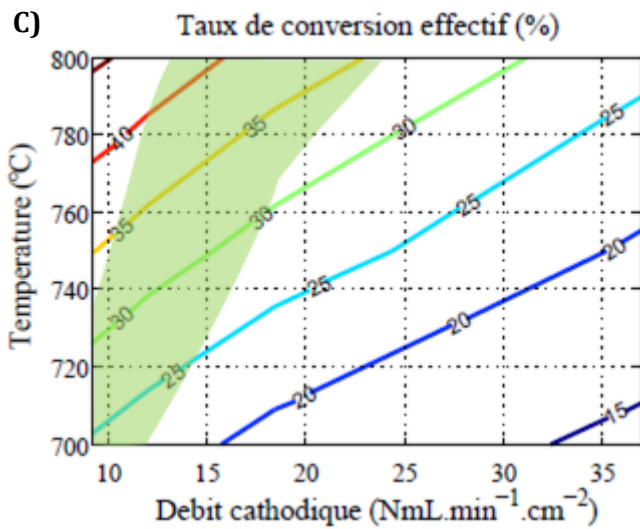
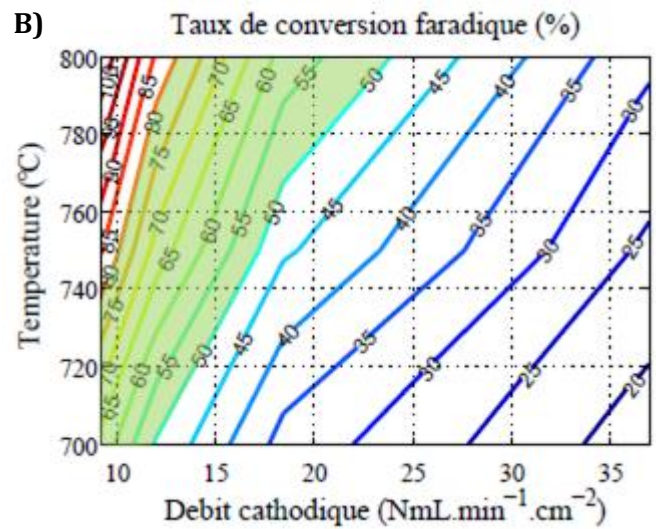
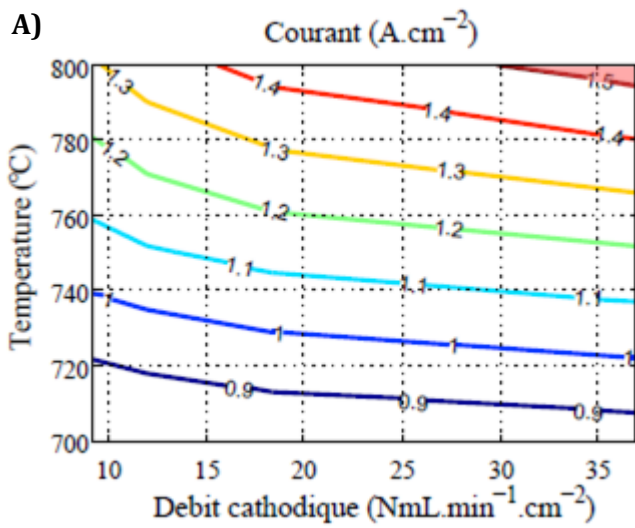


Figure IV.15 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la température à 10 bar et 1,30 V (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2). La consommation électrique (cartographie E) est à interpréter au regard du PCS du gaz de sortie.



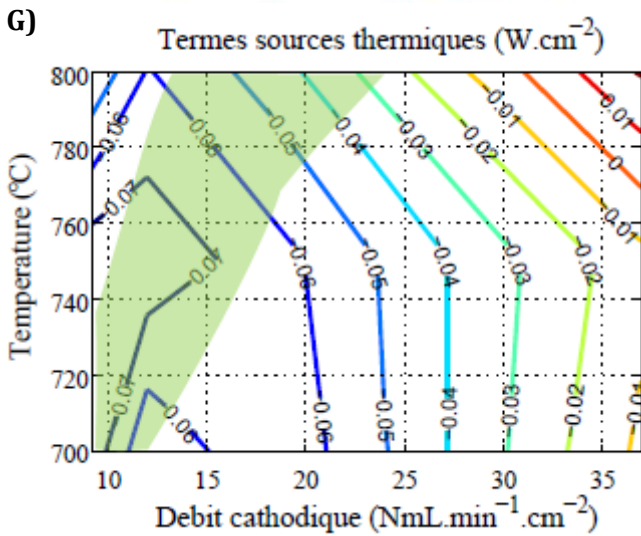
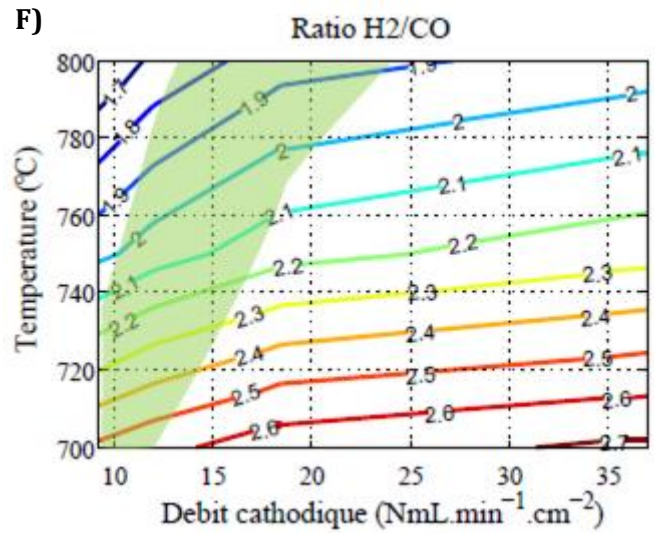
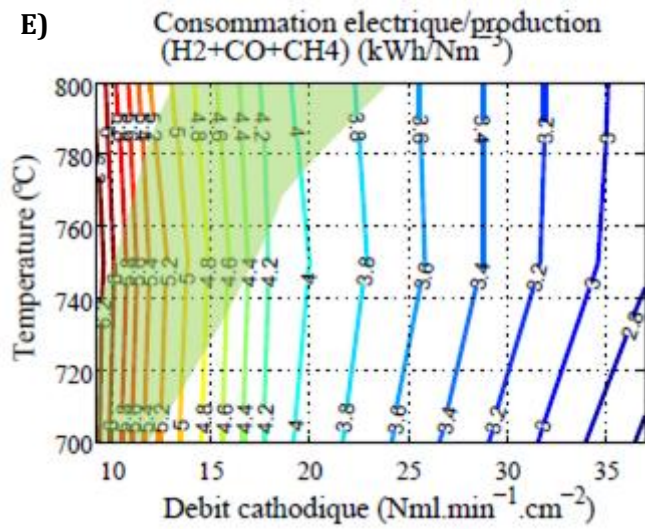


Figure IV.16 : Cartographies de fonctionnement en co-électrolyse en fonction du débit et de la température à 30 bar et 1,30 V (58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, débit x2 d'air à l'anode, Cell2). La consommation électrique (cartographie E) est à interpréter au regard du PCS du gaz de sortie.

L'effet de la pression combinée à la diminution de la température a été tracé en présentant sur la Figure IV.16 les mêmes types de cartographies que précédemment, simulées pour une pression de 30 bar. Nous pouvons constater qu'il y a peu d'impact de cette hausse de pression sur le courant. En effet, l'amélioration de la diffusion étant limitée, les surtensions de transport ne sont pas davantage réduites et le courant évolue peu par rapport aux valeurs à 10 bar. De même, le taux de conversion faradique, directement dépendant du courant, reste similaire. Cependant, une importante baisse du taux de conversion effectif est observée. Celle-ci peut être expliquée par l'augmentation de la production de CH_4 en se plaçant à 30 bar. Comme nous avons pu le voir, plus il y a de CH_4 produit, moins il y a de débit total en sortie. À cette pression, la quantité maximale de CH_4 s'élève à 15 % au plus petit débit simulé ($9 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) correspondant à une consommation électrique de $6,2 \text{ kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$ et un taux de conversion effectif de 45 % à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et de 25 % à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous pouvons enfin constater qu'à la tension où les simulations ont été réalisées, la cellule est principalement en régime exothermique à 30 bar pour les débits étudiés. Un fonctionnement à l'autotherme implique également de diminuer la tension de fonctionnement, ce qui engendre une baisse des performances électrochimiques et donc du taux de conversion. Mais bien entendu, tout comme pour le fonctionnement exothermique en mode SOFC, d'autres stratégies de gestion thermique des empilements pourront être étudiées.

Dans les deux cas simulés (10 bar et 30 bar), la zone de fonctionnement envisageable s'étend entre 9 et 23-24 $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.3. Etude de la variation de la composition d'entrée sur la composition de sortie

Les cartographies présentées jusqu'à présent en co-électrolyse ont été réalisées pour une composition des gaz en entrée de la cellule unique. Il en ressort que la fraction de CH_4 varie avec la pression et le débit d'entrée suivant la tension de fonctionnement fixée. Le ratio H_2/CO en sortie ne varie cependant que très peu dans les zones de fonctionnement définies, avec une valeur autour de 2. L'impact de la composition du gaz cathodique d'entrée a donc été étudié sur la formation des produits de sortie. Le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ a été modifié de 4 à 0,5 en conservant toujours la même quantité d' H_2 pour un débit de $18,5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les simulations ont été réalisées à 700, 750 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et entre 1 et 30 bar.

Tout d'abord, les ratios H_2/CO obtenus pour une tension de 1,3 V sont regroupés dans le Tableau IV.1. Les valeurs affichées sont la moyenne des valeurs obtenues entre 1 et 30 bar avec un écart-type de 10 % maximum. Nous pouvons constater que plus le ratio de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$

diminue, plus celui de H₂/CO en sortie diminue également car il y a davantage de CO formé pour une quantité d'H₂ plus faible. De plus, l'augmentation de la température abaisse ce rapport pour toutes les compositions. La température a davantage d'impact sur le ratio de sortie que la pression.

Le méthane produit a également été quantifié. Il apparaît que, dans tous les cas, 2 à 4 % de CH₄ sec sont présents dans le gaz de sortie (sans eau) à 10 bar et 6 à 8 % sont produits à 30 bar. La composition la moins favorable à la production de méthane est celle contenant le plus de CO₂ (H₂O/CO₂ = 0,5) mais conduisant à un ratio H₂/CO < 1. Ces tendances sont cohérentes avec celles observées par Sun *et al.* dans leur étude thermodynamique de la co-électrolyse en pression (Sun et al., 2012).

Tableau IV.1 : Rapport H₂/CO en sortie en fonction de la composition d'entrée et de la température à 1,30 V Les valeurs sont une moyenne entre 1 et 30 bar. Une variation autour de cette moyenne de +/- 10 % est observée. (a/6,5/b vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode avec a+b = 93,5 et a/b = H₂O/CO₂, débit x2 d'air à l'anode, Cell2).

Température	Rapport H ₂ O/ CO ₂			
	4	1,7	1	0,5
700 °C	6,8	2,5	1,5	0,8
750 °C	5,9	2,1	1,3	0,7
800 °C	5,4	1,8	1,1	0,6

3. Conclusion

Les modèles développés et validés dans les chapitres précédents ont été exploités dans cette partie pour rechercher des conditions de fonctionnement accessibles en électrolyse et co-électrolyse. Des cartographies de fonctionnement ont été établies pour déterminer les paramètres nécessaires à un fonctionnement cible de nos cellules. Des contraintes en tension, courant et taux de conversion ont été fixées en amont.

En électrolyse de l'eau, les courants élevés accessibles, mais non souhaités ici pour privilégier la durabilité à 800 °C, conduisent à définir une étroite zone de fonctionnement. L'augmentation du courant avec la pression en réduit encore davantage la taille. La diminution de la température apparaît comme une bonne solution pour pouvoir travailler avec de faibles débits à des courants plus faibles et à des taux de conversion suffisamment élevés. La pression est peu impactante dans ce cas-là.

En mode co-électrolyse, nous avons pu voir qu'il était nécessaire d'adapter les plages de tension de fonctionnement considérées au vu de la présence de deux couples électrochimiquement actifs ainsi que des réactions chimiques qui impactent l'équilibre

thermique de la cellule. Ceci est d'autant plus vrai qu'en pression les réactions de méthanation et de reformage à sec inverse sont fortement exothermiques.

La conduite de simulations à différentes pressions et températures a permis d'observer que la quantité de CH_4 formée était principalement pilotée par la pression. Néanmoins, la production de CH_4 est améliorée en diminuant la température mais la baisse des performances électrochimiques de la cellule étudiée limite cet effet et conduit, pour une tension et un débit donné, à une fraction molaire de CH_4 en sortie quasi-constante entre 700 et 800 °C. Il s'avère cependant que dans toutes les conditions simulées, seuls 16 % de CH_4 ont au maximum été produits. Un faible pourcentage de CH_4 impacte néanmoins fortement le taux de conversion effectif. Dans le cas où l'on ne souhaiterait pas de CH_4 en sortie d'électrolyseur, il sera important de se placer dans des conditions ne favorisant pas du tout son apparition.

La consommation électrique associée à la production d'un Nm^3 de produit (H_2 , CO et CH_4 confondus) augmente directement avec la production de CH_4 . Ceci est dû au fait que le débit total est plus faible lorsque du CH_4 est formé. Il faut donc d'avantage de réactifs convertis en produits et donc d'électricité pour obtenir la même quantité de gaz que pour un syngas composé uniquement de H_2 et CO . Ce résultat ne traduit pas forcément de moins bonnes performances électrochimiques de la cellule en co-électrolyse pression.

Enfin, les réactions chimiques exothermiques catalysées sous pression dans le cermet entraînent la diminution de la tension autotherme pour laquelle la cellule est à l'équilibre thermique, pouvant descendre en dessous de 1,25 V à 700 °C et 30 bar à faible débit. Un point de fonctionnement situé à la tension autotherme dans de telles conditions engendrera alors une diminution des performances électrochimiques et du taux de conversion effectif par rapport à celles présentées ici à 1,3 V, déjà relativement faibles. Des stratégies de gestion thermique adaptées peuvent également être mises en place pour fonctionner à une tension plus élevée.

Plusieurs compositions de mélange gazeux en entrée de cathode ont finalement été testées pour observer quel était l'impact sur la composition des gaz en sortie, à différentes températures et pressions. Il apparaît que le ratio d' H_2/CO augmente avec l'augmentation du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ en entrée, sans que la pression n'ait de fort impact. De plus, la quantité de CH_4 produit est peu influencée par la composition d'entrée. 2 à 4 % de CH_4 sec sont détectés à 1,3 V à 10 bar et cette quantité augmente à 6-8 % à 30 bar.

Ces résultats sont une première estimation des performances d'une cellule électrochimique sous pression. Ils ne permettent néanmoins pas de statuer sur la performance globale du système complet. La comparaison des différents systèmes de production, notamment leurs

coûts d'investissement et de fonctionnement, devra tenir compte, en plus des performances des monocellules SOEC présentées dans le cadre de cette thèse, mais aussi des autres équipements du système (pompes, échangeurs, réacteurs catalytiques externes, etc.), de la quantité d'eau à vaporiser et bien entendu de la nature du produit final visé ($H_2 + CO$ seuls pour faire du méthanol, diesel, DME, ou bien au contraire du CH_4).

CONCLUSION

L'objectif principal de ces travaux de thèse était d'étudier le comportement sous pression d'une cellule à oxydes solides fonctionnant à haute température en mode électrolyse de l'eau H_2O et en mode co-électrolyse de l'eau H_2O et du dioxyde de carbone CO_2 . L'électrolyse de l'eau est une technologie qui présente un fort intérêt pour stocker l'électricité issue notamment de ressources renouvelables et intermittentes en produisant du dihydrogène H_2 et du dioxygène O_2 . La co-électrolyse permet également, par recyclage de CO_2 , la formation de syngas (H_2 , CO), qui est la base pour la synthèse de plusieurs produits chimiques à haute valeur ajoutée tels que le méthane, le diesel, le méthanol, le DME... souvent directement utilisables dans nos infrastructures actuelles. Pour ces différentes applications, l'hydrogène ou le syngas ainsi que l'oxygène doivent être pressurisés en fin de procédé pour être transportés ou stockés. Dans ce contexte, une économie d'énergie peut être réalisée par la compression de H_2O liquide en amont de l'étape d'électrolyse ou co-électrolyse. Cette étape sera néanmoins bénéfique au système complet à la condition que les performances de l'électrolyseur sous pression ne soient pas trop affectées. De plus, en mode co-électrolyse, un fonctionnement sous pression pourrait modifier l'équilibre chimique des gaz et entraîner la formation de CH_4 . La présence de CH_4 dans le syngas produit peut être un avantage ou un inconvénient selon l'objectif de la synthèse réalisée après l'étape de co-électrolyse.

Afin de comprendre l'impact de la pression en électrolyse et co-électrolyse, une étude expérimentale sur monocellule, associée au développement de modèles multi-physiques, a été mise en place au cours de ce travail.

La partie expérimentale de cette thèse a été réalisée à l'aide d'un banc d'essai développé spécifiquement pour l'étude de la pression et utilisé pour la première fois lors de ces travaux. Il présente la particularité de localiser la pression uniquement au sein de l'empilement métallique dans lequel une monocellule radiale est placée, contrairement aux installations présentes dans la littérature plaçant leur montage dans une enceinte de type autoclave. Ce banc de test permet la conduite d'essais sous fort taux de vapeur ainsi que la récupération des gaz de sortie couplée à l'identification des espèces présentes par micro-chromatographie gazeuse.

Deux types de cellules commerciales à cathode-support ont été étudiés entre 700 et 800 °C et de 1 à 10 bar en mode électrolyse. L'obtention de courbes de polarisation, jusqu'au domaine des courants limites, a permis d'observer trois effets majeurs de la pression sur les performances des cellules. Premièrement, la tension en circuit ouvert (*OCV*) augmente avec la pression, comme la loi de Nernst le prévoit. Ceci engendre une demande électrique plus

importante pour l'électrolyse bas courant. Deuxièmement, la pente des courbes de polarisation (*ASR*) diminue en passant sous pression par rapport à celle à pression atmosphérique. Cette diminution est suffisante pour que les courbes de polarisation à 1 bar et 10 bar se croisent, conduisant à de meilleures performances en pression pour des courants/tensions supérieurs à ceux du point d'intersection des courbes. Enfin, le régime limite apparaît à des valeurs de courant (taux de conversion) plus élevés sous pression. À la tension thermoneutre de 1,3 V, cible pour un fonctionnement en stack, la production de H₂ est améliorée en pression pour les deux types de cellules étudiées dans ce travail et pour nos conditions expérimentales.

Les mesures électrochimiques en co-électrolyse à 10 bar et 800 °C sur la cellule Cell2 (58,5/6,5/35 % vol. H₂O/H₂/CO₂) ont permis dans un premier temps d'observer une évolution des courbes de polarisation sous pression similaire à celle en mode électrolyse simple. Les mesures de composition des gaz de sortie ont ensuite montré la présence d'une faible quantité de méthane (6 % des gaz secs, à 1,9 A.cm⁻² et 1,43 V) catalysé au sein du cermet de la cellule. À l'*OCV*, cependant, aucune trace de CH₄ n'a été détectée. Aucun résultat de cette nature (co-électrolyse en pression) n'est présent à ce jour dans la littérature (09/2016).

Dans la continuité d'une démarche mise en place depuis plusieurs années au Laboratoire de Production d'Hydrogène du CEA-LITEN, des modèles en mode électrolyse et co-électrolyse ont été adaptés pour prendre en compte la pression, afin de comprendre les phénomènes physico-chimiques observés expérimentalement. Ces modèles multi-physiques décrivent à l'échelle de la cellule le transfert de masse, l'électrochimie ainsi que la chimie en mode co-électrolyse. Les réactions chimiques de méthanation et de reformage à sec inverse ont été ajoutées à la réaction de gaz à l'eau (RWGS) pour simuler la formation sous pression de CH₄ dans le cermet.

Pour chaque mode (électrolyse ou co-électrolyse), le modèle correspondant a été décliné en deux versions variant par la description du transport des espèces. En effet, à pression atmosphérique le transport au sein des électrodes poreuses est principalement assuré par diffusion. Cependant, la convection qui est généralement négligée, dépend de la pression totale des gaz. Par conséquent, une première version de modèle a été mise en place en ne tenant compte que du transport des espèces dans les électrodes poreuses par diffusion (Modèle 1). Le second modèle (Modèle 2) décrit à la fois la diffusion et la convection. Les deux approches ont été déclinées pour tenir compte de la pression dans les cas de l'électrolyse et de la co-électrolyse. Les résultats obtenus montrent que les deux modèles sont similaires

pour chaque mode de fonctionnement à pression atmosphérique et en pression. Cela signifie que le transport dans les électrodes poreuses est principalement assuré par diffusion, peu importe la pression. En d'autres termes, le flux convectif est tout à fait négligeable même pour une haute pression de fonctionnement.

La calibration des modèles a ensuite été effectuée à pression atmosphérique où les seules données d'entrée manquantes sont la densité de courant d'échange i_0 et le facteur de tortuosité τ de chaque électrode. Ces paramètres ont été déterminés en ajustant les courbes de polarisation simulées sur les courbes expérimentales présentées dans le chapitre 2.

Un très bon accord entre les courbes i - V simulées et expérimentales en pression a, par la suite, été observé pour les deux types de cellules, en électrolyse simple (sans changer aucun paramètre d'entrée du modèle). Toutes les modifications induites par la pression sur les performances des cellules sont bien reproduites (OCV , ASR , courant limite), et ce, même en faisant varier le débit et la température. En co-électrolyse, les performances électrochimiques ont également été correctement simulées. La prédiction des compositions de sortie, incluant le CH_4 , impactées par la présence des réactions chimiques, est proche de celles mesurées. Les écarts constatés peuvent être liés à des erreurs de mesure par analyses chromatographiques par μGC ou bien à des incertitudes sur les grandeurs cinétiques chimiques utilisées dans le modèle. Les valeurs sont en effet issues d'études menées en SOFC carbonée car aucune donnée cinétique propre au mode co-électrolyse n'est disponible dans la littérature.

Après que les modèles ont été validés à pression atmosphérique et en pression à l'aide des essais sur monocellule, ils ont été employés dans le but de mieux comprendre l'origine des modifications de comportement électrochimique en pression. Une étude de l'évolution des différentes surtensions en fonction du courant entre 1 et 10 bar en électrolyse simple a permis de déterminer que la baisse d' ASR et l'amélioration du courant limite en pression étaient dues à la diminution de la surtension de concentration de la cathode (électrode support). Cette baisse de surtension traduit un meilleur transport dans l'électrode poreuse (valable aussi pour l'anode mais sa surtension de concentration déjà très faible à pression atmosphérique de par sa faible épaisseur). La diffusion est en effet améliorée par le fait qu'il y a en pression davantage de molécules pour un même volume de gaz au sein des pores. Le gradient de fraction molaire qui pilote le flux diffusif est alors plus faible. Cet effet de la pression sur le transport constitue un intérêt majeur puisqu'il tend à améliorer les performances des cellules. Cet effet est d'autant plus marqué que les microstructures du support des cellules sont fines et

donc non-optimisées vis-à-vis du transport. En résumé, un fonctionnement en pression doit permettre l'utilisation d'une plus large gamme de microstructure.

Toutefois, ces résultats ont été obtenus avec l'hypothèse de travail que l'activité électrochimique des électrodes, au travers des surtensions d'activation, était indépendante de la pression. Cette hypothèse a été faite en regard du manque de données présentes dans la littérature. Une étude de sensibilité a cependant permis d'observer qu'une augmentation des densités de courant d'échange i_0 en pression (traduisant une meilleure activité des électrodes) n'avait qu'un impact limité sur la courbe de polarisation à 10 bar. La faible activation des électrodes étudiées à 800 °C permet d'expliquer ce résultat. Le modèle peut donc être considéré comme prédictif malgré cette simplification pour nos cellules.

La simulation des performances à différentes pressions montre que l'amélioration de la diffusion atteint une limite à partir d'une certaine pression alors que l'augmentation de l'*OCV* dont l'évolution est logarithmique reste continue. Il en découle que pour une tension donnée, une pression optimale peut être déterminée pour laquelle l'amélioration des performances, par rapport à celles à pression atmosphérique, est maximisée. Au-delà, cette amélioration diminuera au fur et à mesure que la pression augmentera. À 800 °C et 1,3 V, la pression optimale de la Cell2 est proche de 10 bar.

Les conclusions faites en électrolyse peuvent également être transposées au mode de fonctionnement en co-électrolyse. L'étude des réactions chimiques est, néanmoins, très importante dans ce cas-là. Il s'avère que dans nos conditions de simulation sous polarisation ($U > 0,9$ V), chaque espèce active chimiquement et électrochimiquement réagit majoritairement par la voie électrochimique. De plus, l'évolution des fractions molaires dans l'épaisseur du cermet le long du rayon de la cellule montre que la formation de méthane CH_4 se produit dans une zone proche de l'interface électrode/électrolyte et de la sortie de cellule. À cet endroit, les fractions molaires de H_2 et CO sont suffisantes pour que les réactions de méthanation et de reformage à sec inverse soient favorisées.

En mode co-électrolyse sous pression, une comparaison entre le taux de conversion faradique, calculé à partir du courant, et un taux de conversion « effectif », calculé à partir des espèces récupérées en sortie de cellule, a été effectuée pour rendre compte de l'impact des réactions chimiques de production de CH_4 . Nous avons observé que plus il y avait de CH_4 produit, plus le taux de conversion effectif diminuait par rapport au taux de conversion faradique. Cette différence est liée à la diminution du débit des produits de sortie, due à la consommation de quatre moles de H_2 et CO pour former une mole de CH_4 . Cette différence, qui s'observe dès les premiers pourcents de CH_4 produits, montre que sa formation impacte

fortement les quantités de H₂ et CO récupérées. En fonction du produit final désiré à l'issue du procédé, les conditions de fonctionnement devront donc être particulièrement adaptées pour favoriser la formation d'un syngas avec ou sans méthane.

La dernière partie de ce travail a consisté à établir des cartographies de fonctionnement afin de définir des conditions opératoires (débit d'entrée, température et pression) envisageables d'un point de vue technologique. Des critères en termes de tension, courant et taux de conversion ont été choisis au regard de critères technologiques. En électrolyse simple, les performances des cartographies tracées pour une composition d'entrée de 90/10 % vol H₂O/H₂ ne sont pas fortement impactées par la pression (il y a moins de limitation par diffusion sans N₂ dans le mélange d'entrée) contrairement à l'effet de la température. Autour de la tension thermoneutre, la pression n'apparaît donc pas comme un paramètre limitant pour respecter les critères de performances.

En co-électrolyse, la pression favorise la formation de CH₄. La baisse de la température, combinée à la pression, permet de maintenir le taux de production de CH₄ bien que les performances électrochimiques de la cellule soient diminuées. Dans les conditions de fonctionnement simulées, 16 % de CH₄ ont été obtenus au maximum (30 bar, faible débit, fort taux de conversion faradique). De plus, l'équilibre thermique de la cellule est directement impacté par la présence des réactions exothermiques de formation de CH₄, qui conduisent à une diminution de la tension autotherme. Finalement, ces cartographies montrent que plus il y a de CH₄ produit, plus la puissance électrique consommée par Nm³ de syngas formés (H₂, CO et CH₄ regroupés) augmente. Ce résultat s'explique néanmoins par le fait que le débit total est plus faible lorsque du CH₄ est formé de par la consommation de 4 molécules de H₂ et CO confondus pour une molécule de CH₄ formée. Il faut donc d'avantage de réactifs convertis en produits et donc d'électricité pour obtenir *in fine* la même quantité de gaz que pour un syngas composé uniquement de H₂ et CO.

Plusieurs perspectives sont à envisager à partir de ces résultats. À l'échelle des électrodes, une meilleure connaissance de leurs propriétés sous pression est nécessaire afin de les optimiser pour de telles conditions de fonctionnement. Pour cela, des caractérisations électrochimiques fines en cellules symétriques associées à la construction de modèles d'électrode pertinents permettront la compréhension des mécanismes locaux en pression. D'autres techniques avancées peuvent être utilisées pour déterminer les propriétés de chaque

matériau. L'échange d'isotopique O^{16}/O^{18} sous pression couplée à une analyse FIB-TOF-SIMS peut permettre de caractériser les propriétés de conduction des électrodes à O_2 . L'utilisation de molécules marquées H_2O^{18} couplée à une analyse par spectroscopie de masse pourrait également permettre d'étudier la répartition des réactions électrochimiques entre H_2O et CO_2 à la cathode. Des études dédiées aux propriétés catalytiques du cermet utilisé en mode SOEC sont également souhaitables. De plus, dans le cas d'applications visant à produire du méthane, de nouveaux matériaux doivent être développés. En effet, nous avons pu voir qu'une augmentation de la pression doit s'accompagner d'une diminution de la température pour favoriser la production de CH_4 . Il apparaît donc important de se doter de matériaux d'électrode à O_2 et H_2 optimisés d'un point de vue des performances électrochimiques pour de plus basses températures (< 700 °C) ainsi que d'un point de vue chimique via des catalyseurs spécifiques pour le cermet.

À l'échelle de la cellule complète, des tests de durabilité sont à réaliser pour vérifier l'impact de la pression sur la dégradation. Cette dernière doit rester dans des taux acceptables pour un fonctionnement de plusieurs milliers d'heures au sein d'un système.

Finalement, à l'échelle du système complet, les résultats de ces travaux doivent être implémentés dans des modèles d'approche « système » pour valider les schémas procédés envisagés selon l'application visée et ainsi évaluer les meilleures conditions de température et de pression de l'électrolyse et de la co-électrolyse vis-à-vis de la compression requise et des apports de chaleur à fournir et des produits souhaités.

ANNEXES

I. Tableaux récapitulatifs des conditions opératoires pour chaque essai expérimental exploité dans ce manuscrit

Tableau 1 : Validation du banc d'essai TEDHY par comparaison des performances obtenues avec les cellules Cell1 et Cell2 par rapport à différents bancs du laboratoire.

Nom	Type de cellule	Electrolyse	Co-electrolyse	Compo. d'entrée (%vol.)		T (°C)	P (bar)	Débit d'entrée (NmL.min ⁻¹ .cm ⁻²)	
				Cathode	Anode			Cathode	Anode
PM03	Cell1	x		90/10 H ₂ O/H ₂	Air	800	1	12	24
PM04	Cell1	x		90/10 H ₂ O/H ₂	Air	800	1	12	24
PM16	Cell2	x		90/10 H ₂ O/H ₂	Air	800	1	12	24

Tableau 2 : Essais exploités pour étudier l'effet de la pression.

Nom	Type de cellule	Electrolyse	Co-electrolyse	Compo. d'entrée (%vol.)		T (°C)	P (bar)	Débit d'entrée (NmL.min ⁻¹ .cm ⁻²)	
				Cathode	Anode			Cathode	Anode
PM04	Cell1	x		58,5/6,5/35 H ₂ O/H ₂ /N ₂	Air	800	1 6 10	18,5	36
PM07	Cell2	x		58,5/6,5/35 H ₂ O/H ₂ /N ₂	Air	800	1 10	9,2 18,5 36	18,5 36 72
PM17	Cell2	x		58,5/6,5/35 H ₂ O/H ₂ /N ₂	Air	700 750 800	1 10	18,5	36
PM21	Cell2	x	x	58,5/6,5/35 H ₂ O/H ₂ /CO ₂	Air	800	1 10	18,5	36
PM22	Cell2	x	x	58,5/6,5/35 H ₂ O/H ₂ /CO ₂	Air	800	1 10	18,5	36

II. Simulation de l'équilibre thermodynamique en co-électrolyse sous pression

La prédiction de la composition du gaz de sortie après co-électrolyse est absolument nécessaire pour pouvoir anticiper, en fonction de l'application, les conditions de fonctionnement appropriées. De plus, un fonctionnement en pression impose la quantification de méthane formé in-situ pour, au-delà de la nature du gaz récupéré en sortie, des considérations thermiques. Les réactions de formation du CH_4 (méthanation et reformage à sec inverse) sont toutes les deux exothermiques et peuvent être un atout ou un inconvénient dans la gestion thermique d'un empilement de plusieurs cellules, plus complexe que le système étudié dans cette thèse. Pour venir appuyer les simulations en pression effectuées par le modèle présenté dans le chapitre précédent, un calcul thermodynamique a été réalisé. En effet, nos simulations relatives aux réactions chimiques sont basées sur les cinétiques chimiques. Cependant, les données de constantes de vitesse utilisées ne proviennent pas d'études de cinétique dédiées aux réactions chimiques dans des conditions de fonctionnement en co-électrolyse, ni sur nos matériaux d'électrode exactement. Elles sont issues d'études menées pour la SOFC carbonée, à pression atmosphérique. Le calcul de la composition de sortie, en considérant uniquement la thermodynamique, permet de décrire l'état d'équilibre du système, indépendamment de la nature ou l'architecture de l'électrode. C'est pour ces raisons qu'aujourd'hui, les seules études en co-électrolyse sous pression présentes dans la littérature ne considèrent la chimie au sein du cermet que d'un point de vue thermodynamique (Kazempoor and Braun, 2014a; Sun et al., 2012). La comparaison des valeurs de fractions molaires obtenues à celles déterminées expérimentalement ainsi qu'à celles simulées par notre modèle, nous renseigne sur l'état de notre système mais aussi sur la validité des constantes cinétiques employées en pression.

Le calcul de l'état d'équilibre du système en pression a été réalisé, de manière simplifiée, à l'aide du logiciel en open source Coco. Ce logiciel ne tient pas compte de l'électrochimie, le calcul a donc été effectué en deux temps. Premièrement, préalablement au calcul sur Coco, l'électrochimie a été appliquée au système. La composition et le débit de sortie, dont les espèces en présence sont seulement les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et CO_2/CO , ont été ensuite rentrés comme paramètres d'entrée sur le logiciel, en plus de la température et de la pression choisies. Après avoir sélectionné les espèces supplémentaires attendues après réactions chimiques, le calcul global en réacteur idéal est effectué. Ce logiciel s'appuie sur une base de données

regroupant les différentes constantes thermodynamiques de formation de chaque molécule et réaction pour calculer la composition permettant de minimiser l'enthalpie libre du système.

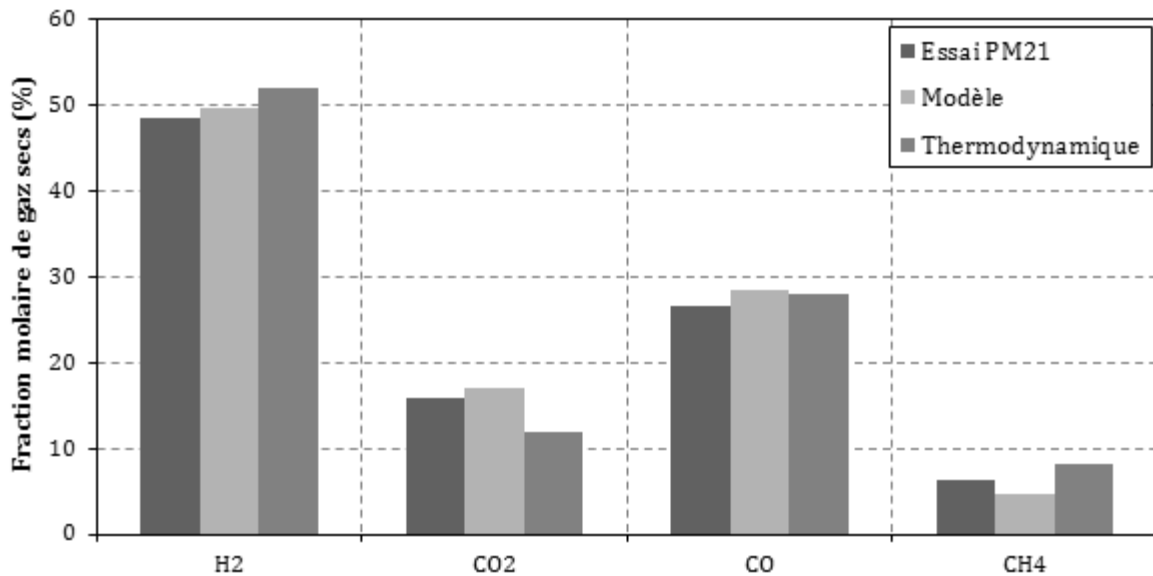


Figure 1 : Fractions molaires de gaz secs en sortie de cellule obtenues expérimentalement (PM21), par le modèle et par un calcul thermodynamique pour la partie chimique à 10 bar avec un taux de conversion de 80 % (18,5 NmL.min⁻¹.cm⁻² de 58,5/6,5/35 vol.% de H₂O/H₂/CO₂ à la cathode, 36 NmL.min⁻¹.cm⁻² d'air à l'anode, 800 °C, Cell2).

Les résultats, obtenus dans les mêmes conditions de fonctionnement que lors de la mesure de composition de l'essai PM21 à 10 bar sous courant, sont présentés sur la Figure 1. Les fractions molaires pour chaque espèce, en condition gaz sec, mesurées expérimentalement et simulées par notre modèle, ont été ajoutées sur le graphique. Nous pouvons constater que, pour chaque espèce, les valeurs sont du même ordre de grandeur dans les trois cas. Les prédictions à l'aide des constantes cinétiques choisies ou des données de thermodynamique sont proches les unes des autres et proches de valeurs expérimentales. Il est important de préciser que, dans notre cas, le calcul de la thermodynamique du système a été réalisé à titre indicatif et de manière simplifiée, pour avoir une idée de l'équilibre du système. Une étude approfondie, en considérant les conditions de fonctionnement locales le long du rayon, est nécessaire d'un point de vue quantitatif. Nous pouvons donc simplement retenir que dans les conditions de fonctionnement testées, il semblerait que le système ne soit pas loin d'être à l'équilibre ce qui se traduirait par des cinétiques rapides relativement bien prises en compte dans notre modèle. Également, la quantité de méthane formée, même à l'équilibre, resterait faible à 800 °C et 10 bar pour un point d'utilisation déjà sévère : 1,45 V et 80 % de taux de conversion. Ce résultat est en accord avec une étude de Sun et al. qui prédit par la thermodynamique entre 10 et 15 % de CH₄ (gaz sec) à 35 bar, dans des conditions de fonctionnement proches des nôtres (Sun et al., 2012).

BIBLIOGRAPHIE

- Ackmann, T., De, H., Lehnert, W., and Stolten, D. (2003). Modeling of mass and heat transport in planar substrate type SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* *150*, A783–A789.
- Adler, S.B. (1998). Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} electrodes. *Solid State Ion.* *111*, 125–134.
- Adler, S.B. (2004). Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes †. *Chem. Rev.* *104*, 4791–4844.
- Aicart, J., Laurencin, J., Petitjean, M., and Dessemond, L. (2014). Experimental Validation of Two-Dimensional H₂O and CO₂ Co-Electrolysis Modeling. *Fuel Cells* *14*, 430–447.
- Aicart, J., Petitjean, M., Laurencin, J., Tallobre, L., and Dessemond, L. (2015). Accurate predictions of H₂O and CO₂ co-electrolysis outlet compositions in operation. *Int. J. Hydrog. Energy* *40*, 3134–3148.
- Al-Kalbani, H., Xuan, J., García, S., and Wang, H. (2016). Comparative energetic assessment of methanol production from CO₂: Chemical versus electrochemical process. *Appl. Energy* *165*, 1–13.
- Andreassi, L., Rubeo, G., Ubertini, S., Lunghi, P., and Bove, R. (2007). Experimental and numerical analysis of a radial flow solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* *32*, 4559–4574.
- Atkins, P.W., and De Paula, J. (2006). *Atkins' Physical chemistry* (Oxford; New York: Oxford University Press).
- Bard, A.J., and Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (New York: Wiley).
- Barfod, R., Mogensen, M., Klemensø, T., Hagen, A., Liu, Y.-L., and Vang Hendriksen, P. (2007). Detailed Characterization of Anode-Supported SOFCs by Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* *154*, B371.
- Becker, W.L., Braun, R.J., Penev, M., and Melaina, M. (2012). Production of Fischer-Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units. *Energy* *47*, 99–115.
- Bhandari, R., Trudewind, C.A., and Zapp, P. (2014). Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. *J. Clean. Prod.* *85*, 151–163.
- Bierschenk, D.M., Wilson, J.R., and Barnett, S.A. (2011). High efficiency electrical energy storage using a methane–oxygen solid oxide cell. *Energy Environ. Sci.* *4*, 944–951.
- Boëdec, T., Reytier, M., Lhachemi, D., Tschumperlé, D., Louat, P., Di, I., Baurens, P., and Delette, G. (2012). A new stack to validate technical solutions and numerical simulations. *Fuel Cells* *12*, 239–247.
- Cacciuttolo, Q., Vulliet, J., Lair, V., Cassir, M., and Ringuedé, A. (2015). Effect of pressure on high temperature steam electrolysis: Model and experimental tests. *Int. J. Hydrog. Energy* *40*, 11378–11384.

- Chan, S.H., and Xia, Z.T. (2002). Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 32, 339–347.
- Chase, M.W. (1998). NIST-JANAF thermochemical tables (Washington, DC : New York: American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology).
- Chatroux, A., Reytier, M., Di Iorio, S., Bernard, C., Roux, G., Petitjean, M., and Mougín, J. (2015). A Packaged and Efficient SOEC System Demonstrator. *ECS Trans.* 68, 3519–3526.
- Chavaillaz, Y., Joussaume, S., Dehecq, A., Braconnot, P., and Vautard, R. (2016). Investigating the pace of temperature change and its implications over the twenty-first century.
- Chen, B., Xu, H., Chen, L., Li, Y., Xia, C., and Ni, M. (2016). Modelling of One-Step Methanation Process Combining SOECs and Fischer-Tropsch-like Reactor. *J. Electrochem. Soc.* 163, F3001–F3008.
- Chen, K., Ai, N., and Jiang, S.P. (2012). Performance and stability of (La,Sr)MnO₃-Y₂O₃-ZrO₂ composite oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 10517–10525.
- Chen, M., Høgh, J.V.T., Nielsen, J.U., Bentzen, J.J., Ebbesen, S.D., and Hendriksen, P.V. (2013). High Temperature Co-Electrolysis of Steam and CO₂ in an SOC Stack: Performance and Durability. *Fuel Cells* 13, 638–645.
- Chen, X., Guan, C., Xiao, G., Du, X., and Wang, J.-Q. (2015). Syngas production by high temperature steam/CO₂ coelectrolysis using solid oxide electrolysis cells. *Faraday Discuss.* 182, 341–351.
- Chick, L.A., Marina, O.A., Coyle, C.A., and Thomsen, E.C. (2013). Effects of temperature and pressure on the performance of a solid oxide fuel cell running on steam reformat of kerosene. *J. Power Sources* 236, 341–349.
- Corre, G., and Brisse, A. (2015). 9000 Hours Operation of a 25 Solid Oxide Cells Stack in Steam Electrolysis Mode. *ECS Trans.* 68, 3481–3490.
- De Saint Jean, M., Baurens, P., and Bouallou, C. (2014). Parametric study of an efficient renewable power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 17024–17039.
- De Saint Jean, M., Baurens, P., Bouallou, C., and Couturier, K. (2015). Economic assessment of a power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 6487–6500.
- Demailly, J.-P. (2006). *Analyse numérique et équations différentielles* (Les Ulis, France: EDP Sciences).
- Dey, T., Singdeo, D., Bose, M., Basu, R.N., and Ghosh, P.C. (2013). Study of contact resistance at the electrode-interconnect interfaces in planar type Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources* 233, 290–298.

- Ebbesen, S.D., and Mogensen, M. (2009). Electrolysis of carbon dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells. *J. Power Sources* 193, 349–358.
- Ebbesen, S.D., Graves, C., and Mogensen, M. (2009). Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide. *Int. J. Green Energy* 6, 646–660.
- Ebbesen, S.D., Høgh, J., Nielsen, K.A., Nielsen, J.U., and Mogensen, M. (2011). Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 36, 7363–7373.
- Ebbesen, S.D., Knibbe, R., and Mogensen, M. (2012). Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells. *J. Electrochem. Soc.* 159, F482–F489.
- Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., Hauch, A., and Mogensen, M.B. (2014). High Temperature Electrolysis in Alkaline Cells, Solid Proton Conducting Cells, and Solid Oxide Cells. *Chem. Rev.* 114, 10697–10734.
- Eguchi, K., Hatagishi, T., and Arai, H. (1996). Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia-or ceria-based electrolyte. *Solid State Ion.* 86, 1245–1249.
- Elangovan, S., Hartvigsen, J.J., and Frost, L.J. (2007). Intermediate temperature reversible fuel cells. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4, 109–118.
- Fang, Q., Blum, L., and Menzler, N.H. (2015). Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack. *J. Electrochem. Soc.* 162, F907–F912.
- Fu, Q., Mabilat, C., Zahid, M., Brisse, A., and Gautier, L. (2010). Syngas production via high-temperature steam/CO₂ co-electrolysis: an economic assessment. *Energy Environ. Sci.* 3, 1382.
- Gahleitner, G. (2013). Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 2039–2061.
- Ge, B., Ma, J.T., Ai, D., Deng, C., Lin, X., and Xu, J. (2015). Sr₂FeNbO₆ applied in solid oxide electrolysis cell as the hydrogen electrode: Kinetic studies by comparison with Ni-YSZ. *Electrochimica Acta* 151, 437–446.
- Giglio, E., Lanzini, A., Santarelli, M., and Leone, P. (2015a). Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance. *J. Energy Storage* 1, 22–37.
- Giglio, E., Lanzini, A., Santarelli, M., and Leone, P. (2015b). Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part II-Economic analysis. *J. Energy Storage* 2, 64–79.
- Girona, K. (2009). Modélisation et validation expérimentale du comportement électrochimique d'une pile à combustible SOFC en reformage interne de biocombustible.
- Gómez, S.Y., and Hotza, D. (2016). Current developments in reversible solid oxide fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61, 155–174.

- Graves, C., Ebbesen, S.D., Mogensen, M., and Lackner, K.S. (2011a). Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* *15*, 1–23.
- Graves, C., Ebbesen, S.D., and Mogensen, M. (2011b). Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability. *Solid State Ion.* *192*, 398–403.
- Graves, C., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., Simonsen, S.B., and Mogensen, M.B. (2014). Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation. *Nat. Mater.* *14*, 239–244.
- Grondin, D., Deseure, J., Ozil, P., Chabriat, J.-P., Grondin-Perez, B., and Brisse, A. (2011). Computing approach of cathodic process within solid oxide electrolysis cell: Experiments and continuum model validation. *J. Power Sources* *196*, 9561–9567.
- Hansen, J.B. (2015). Solid oxide electrolysis – a key enabling technology for sustainable energy scenarios. *Faraday Discuss* *182*, 9–48.
- Hansen, J.B., Christiansen, N., and Nielsen, J.U. (2011). Production of Sustainable Fuels by Means of Solid Oxide Electrolysis. (ECS Transactions), pp. 2941–2948.
- Hartvigsen, J., Elangovan, S., Frost, L., Nickens, A., Stoots, C.M., O'Brien, J.E., and Herring, J.S. (2008). Carbon Dioxide Recycling by High Temperature Co-electrolysis and Hydrocarbon Synthesis. *ECS Trans.* *12*, 625–637.
- Hauch, A., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., and Mogensen, M. (2008). Highly efficient high temperature electrolysis. *J. Mater. Chem.* *18*, 2331.
- Henke, M., Kallo, J., Friedrich, K.A., and Bessler, W.G. (2011). Influence of Pressurisation on SOFC Performance and Durability: A Theoretical Study. *Fuel Cells* *11*, 581–591.
- Henke, M., Willich, C., Kallo, J., and Friedrich, K.A. (2014). Theoretical study on pressurized operation of solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* *39*, 12434–12439.
- Hino, R., Haga, K., Aita, H., and Sekita, K. (2004). R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nucl. Eng. Des.* *233*, 363–375.
- Hjalmarsson, P., Sun, X., Liu, Y.-L., and Chen, M. (2013). Influence of the oxygen electrode and inter-diffusion barrier on the degradation of solid oxide electrolysis cells. *J. Power Sources* *223*, 349–357.
- Hjalmarsson, P., Sun, X., Liu, Y.-L., and Chen, M. (2014). Durability of high performance Ni–yttria stabilized zirconia supported solid oxide electrolysis cells at high current density. *J. Power Sources* *262*, 316–322.
- Hubert, M., Laurencin, J., Cloetens, P., da Silva, J.C., Lefebvre-Joud, F., Bleuet, P., Nakajo, A., and Siebert, E. (2016). Role of microstructure on electrode operating mechanisms for mixed ionic electronic conductors: From synchrotron-based 3D reconstruction to electrochemical modeling. *Solid State Ion.* *294*, 90–107.
- Hughes, G., Railsback, J., Butts, D., and Barnett, S.A. (2015). Electrochemical Performance of Solid Oxide Cell Oxygen Electrodes Under Pressurization. *ECS Trans.* *68*, 687–697.

- Isenberg, A.O. (1981). Energy conversion via solid oxide electrolyte electrochemical cells at high temperatures. *Solid State Ion.* 3, 431–437.
- Ishihara, T., Jirathiwathanakul, N., and Zhong, H. (2010). Intermediate temperature solid oxide electrolysis cell using LaGaO₃ based perovskite electrolyte. *Energy Environ. Sci.* 3, 665.
- Jensen, S.H., Sun, X., Ebbesen, S.D., Knibbe, R., and Mogensen, M. (2010). Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 9544–9549.
- Jensen, S.H., Graves, C., Mogensen, M., Wendel, C., Braun, R., Hughes, G., Gao, Z., and Barnett, S.A. (2015). Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO₂ and CH₄. *Energy Environ. Sci.* 8, 2471–2479.
- Jensen, S.H., Sun, X., Ebbesen, S.D., and Chen, M. (2016). Pressurized Operation of a Planar Solid Oxide Cell Stack. *Fuel Cells* 16, 205–218.
- Jiang, S.P. (2006). A review of wet impregnation - An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. A* 418, 199–210.
- Kast, W., and Hohenthanner, C.-R. (2000). Mass transfer within the gas-phase of porous media. *Int. J. Heat Mass Transf.* 43, 807–823.
- Kazempoor, P., and Braun, R.J. (2014a). Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells for energy storage applications: Reversible operation. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 5955–5971.
- Kazempoor, P., and Braun, R.J. (2014b). Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells: Electrolytic operation. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 2669–2684.
- Kazempoor, P., and Braun, R.J. (2015). Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs). *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 3599–3612.
- Keane, M., Mahapatra, M.K., Verma, A., and Singh, P. (2012). LSM-YSZ interactions and anode delamination in solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 16776–16785.
- Kendall, K., Minh, N.Q., and Singhal, S.C. (2003). Cell and Stack Designs. In *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, pp. 197–228.
- Kim, J.-W. (1999). Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 146, 69.
- Kim, S.J., and Choi, G.M. (2014). Stability of LSCF electrode with GDC interlayer in YSZ-based solid oxide electrolysis cell. *Solid State Ion.* 262, 303–306.
- Kim, S.J., Kim, K.J., and Choi, G.M. (2015a). Effect of Ce_{0.43}Zr_{0.43}Gd_{0.1}Y_{0.04}O_{2-δ} contact layer on stability of interface between GDC interlayer and YSZ electrolyte in solid oxide electrolysis cell. *J. Power Sources* 284, 617–622.

- Kim, S.J., Kim, K.J., and Choi, G.M. (2015b). A novel solid oxide electrolysis cell (SOEC) to separate anodic from cathodic polarization under high electrolysis current. *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 9032–9038.
- Kim, S.-W., Kim, H., Yoon, K.J., Lee, J.-H., Kim, B.-K., Choi, W., Lee, J.-H., and Hong, J. (2015c). Reactions and mass transport in high temperature co-electrolysis of steam/CO₂ mixtures for syngas production. *J. Power Sources* 280, 630–639.
- Kim-Lohsoontorn, P., and Bae, J. (2011). Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide. *J. Power Sources* 196, 7161–7168.
- Kim-Lohsoontorn, P., Laosiripojana, N., and Bae, J. (2011). Performance of solid oxide electrolysis cell having bi-layered electrolyte during steam electrolysis and carbon dioxide electrolysis. *Curr. Appl. Phys.* 11, S223–S228.
- Kirubakaran, A., Jain, S., and Nema, R.K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 2430–2440.
- Klemensø, T., Chung, C., Larsen, P.H., and Mogensen, M. (2005). The Mechanism Behind Redox Instability of Anodes in High-Temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* 152, A2186.
- Knibbe, R., Traulsen, M.L., Hauch, A., Ebbesen, S.D., and Mogensen, M. (2010). Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities. *J. Electrochem. Soc.* 157, B1209.
- Kong, W., Zhu, H., Fei, Z., and Lin, Z. (2012). A modified dusty gas model in the form of a Fick's model for the prediction of multicomponent mass transport in a solid oxide fuel cell anode. *J. Power Sources* 206, 171–178.
- Laguna-Bercero, M.A. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* 203, 4–16.
- Laguna-Bercero, M.A., Campana, R., Larrea, A., Kilner, J.A., and Orera, V.M. (2011). Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation. *J. Power Sources* 196, 8942–8947.
- Laguna-Bercero, M.A., Monzón, H., Larrea, A., and Orera, V.M. (2016). Improved stability of reversible solid oxide cells with a nickelate-based oxygen electrode. *J. Mater. Chem. A* 4, 1446–1453.
- Laurencin, J., and Mougín, J. (2015). High-Temperature Steam Electrolysis. In *Hydrogen Production*, A. Godula-Jopek, ed. (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 191–272.
- Laurencin, J., Delette, G., Lefebvre-Joud, F., and Dupeux, M. (2008a). A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1857–1869.
- Laurencin, J., Lefebvre-Joud, F., and Delette, G. (2008b). Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane. *J. Power Sources* 177, 355–368.

- Laurencin, J., Kane, D., Delette, G., Deseure, J., and Lefebvre-Joud, F. (2011). Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production. *J. Power Sources* 196, 2080–2093.
- Laurencin, J., Roche, V., Jaboutian, C., Kieffer, I., Mougin, J., and Steil, M.C. (2012). Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 12557–12573.
- Laurencin, J., Hubert, M., Couturier, K., Bihan, T.L., Cloetens, P., Lefebvre-Joud, F., and Siebert, E. (2015). Reactive Mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO Composite Electrodes Operated in Anodic and Cathodic Polarisation. *Electrochimica Acta* 174, 1299–1316.
- Lay-Grindler, E., Laurencin, J., Delette, G., Aicart, J., Petitjean, M., and Dessemond, L. (2013). Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: From performance to durability. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 6917–6929.
- Lehnert, W., Meusinger, J., and Thom, F. (2000). Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. *J. Power Sources* 87, 57–63.
- LeRoy, R.L., Bowen, C.T., LeRoy, R.L., Bowen, C.T., and LeRoy, D.J. (1980). The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1954–1962.
- Li, W., Wang, H., Shi, Y., and Cai, N. (2013). Performance and methane production characteristics of H₂O–CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 11104–11109.
- Li, W., Shi, Y., Luo, Y., and Cai, N. (2014). Theoretical modeling of air electrode operating in SOFC mode and SOEC mode: The effects of microstructure and thickness. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 13738–13750.
- Li, W., Shi, Y., Luo, Y., and Cai, N. (2015). Elementary reaction modeling of solid oxide electrolysis cells: Main zones for heterogeneous chemical/electrochemical reactions. *J. Power Sources* 273, 1–13.
- Liu, M., Dong, D., Zhao, F., Gao, J., Ding, D., Liu, X., and Meng, G. (2008). High-performance cathode-supported SOFCs prepared by a single-step co-firing process. *J. Power Sources* 182, 585–588.
- Liu, T.-L., Wang, C., Hao, S.-J., Fu, Z.-Q., Peppley, B.A., Mao, Z.-M., Wang, J.-L., and Mao, Z.-Q. (2016). Evaluation of polarization and hydrogen production efficiency of solid oxide electrolysis stack with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} oxygen electrode. *Int. J. Hydrog. Energy*.
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., and Clarke, J. (2015). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Appl. Energy* 137, 511–536.
- Mahapatra, M.K., and Lu, K. (2010). Seal glass for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 195, 7129–7139.

- Mahmood, A., Bano, S., Yu, J.H., and Lee, K.-H. (2015). High-performance solid oxide electrolysis cell based on ScSZ/GDC (scandia-stabilized zirconia/gadolinium-doped ceria) bilayered electrolyte and LSCF (lanthanum strontium cobalt ferrite) oxygen electrode. *Energy* 90, Part 1, 344–350.
- Marina, O.A., Pederson, L.R., Williams, M.C., Coffey, G.W., Meinhardt, K.D., Nguyen, C.D., and Thomsen, E.C. (2007). Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 154, B452.
- Mason, E.A., and Malinauskas, A.P. (1983). Gas transport in porous media: the dusty-gas model (Amsterdam: Elsevier).
- Mawdsley, J.R., David Carter, J., Jeremy Kropf, A., Yildiz, B., and Maroni, V.A. (2009). Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks. *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 4198–4207.
- Menon, V., Janardhanan, V.M., and Deutschmann, O. (2013). Modeling of solid-oxide electrolyser cells: From H₂, CO electrolysis to Co-Electrolysis. pp. 3207–3216.
- Menon, V., Janardhanan, V.M., and Deutschmann, O. (2014). A mathematical model to analyze solid oxide electrolyzer cells (SOECs) for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.* 110, 83–93.
- Menon, V., Fu, Q., Janardhanan, V.M., and Deutschmann, O. (2015). A model-based understanding of solid-oxide electrolysis cells (SOECs) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis. *J. Power Sources* 274, 768–781.
- Menzler, N.H., Tietz, F., Uhlenbruck, S., Buchkremer, H.P., and Stöver, D. (2010). Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* 45, 3109–3135.
- Milobar, D.G., Hartvigsen, J.J., and Elangovan, S. (2015). A techno-economic model of a solid oxide electrolysis system. *Faraday Discuss.* 182, 329–339.
- Mingyi, L., Bo, Y., Jingming, X., and Jing, C. (2010). Influence of pore formers on physical properties and microstructures of supporting cathodes of solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 2670–2674.
- Miomandre, F. (2011). *Électrochimie: des concepts aux applications* (Paris: Dunod).
- Moçoteguy, P., and Brisse, A. (2013). A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 15887–15902.
- Momma, A., Takano, K., Tanaka, Y., Kato, T., and Yamamoto, A. (2013). Experimental Investigation of the Effect of Operating Pressure on the Performance of SOFC and SOEC. *ECS Trans.* 57, 699–708.
- Moon, D.J., and Ryu, J.W. (2003). Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in SOFC system. *Catal. Today* 87, 255–264.
- Morel, B., Laurencin, J., Bultel, Y., and Lefebvre-Joud, F. (2005). Anode-Supported SOFC Model Centered on the Direct Internal Reforming. *J. Electrochem. Soc.* 152, A1382.

- Mougin, J., Mansuy, A., Chatroux, A., Gousseau, G., Petitjean, M., Reytier, M., and Mauvy, F. (2013). Enhanced Performance and Durability of a High Temperature Steam Electrolysis Stack. *Fuel Cells* 13, 623–630.
- Nechache, A., Cassir, M., and Ringuedé, A. (2014). Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review. *J. Power Sources* 258, 164–181.
- Nguyen, V.N., Fang, Q., Packbier, U., and Blum, L. (2013). Long-term tests of a Jülich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 4281–4290.
- Ni, M. (2009). Three-Dimensional Computational Fluid Dynamics Modeling of a Planar Solid Oxide Fuel Cell. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1484–1493.
- Ni, M. (2012a). An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H₂O and CO₂. *J. Power Sources* 202, 209–216.
- Ni, M. (2012b). 2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 6389–6399.
- Ni, M. (2013). Modeling and parametric simulations of solid oxide fuel cells with methane carbon dioxide reforming. *Energy Convers. Manag.* 70, 116–129.
- Ni, M., Leung, M.K.H., and Leung, D.Y.C. (2007a). Mathematical modeling of the coupled transport and electrochemical reactions in solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Electrochimica Acta* 52, 6707–6718.
- Ni, M., Leung, M., and Leung, D. (2007b). Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* 32, 2305–2313.
- Nicollet, C., Flura, A., Vibhu, V., Rougier, A., Bassat, J.M., and Grenier, J.C. (2015). La₂NiO_{4+δ} infiltrated into gadolinium doped ceria as novel solid oxide fuel cell cathodes: Electrochemical performance and impedance modelling. *J. Power Sources* 294, 473–482.
- Nielsen, J., Jacobsen, T., and Wandel, M. (2011). Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. *Electrochimica Acta* 56, 7963–7974.
- Njodzefon, J.-C., Klotz, D., Kromp, A., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E. (2013). Electrochemical modeling of the current-voltage characteristics of an sofc in fuel cell and electrolyzer operation modes. *J. Electrochem. Soc.* 160, F313–F323.
- O'Brien, J.E., Stoots, C.M., Herring, J.S., and Hartvigsen, J. (2006). Hydrogen Production Performance of a 10-Cell Planar Solid-Oxide Electrolysis Stack. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 3, 213.
- O'Brien, J.E., Zhang, X., Housley, G.K., DeWall, K., Moore-McAteer, L., and Tao, G. (2012). High temperature electrolysis pressurized experiment design, operation, and results. Rep. US Dep. Energy Off. Nucl. Energy DOE Ida. Oper. Off. Contract -AC07-05ID14517.

- Ogier, T., Bassat, J.M., Mauvy, F., Fourcade, S., Grenier, J.C., Couturier, K., Petitjean, M., and Mougín, J. (2013). Enhanced Performances of Structured Oxygen Electrodes for High Temperature Steam Electrolysis. *Fuel Cells* 13, 536–541.
- Olah, G.A., Goeppert, A., and Prakash, G.K.S. (2009). Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.* 74, 487–498.
- Onda, K., Kyakuno, T., Hattori, K., and Ito, K. (2004). Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis. *J. Power Sources* 132, 64–70.
- Petitjean, M., Reytier, M., Chatroux, A., Bruguière, L., Mansuy, A., Sassoulas, H., Di, I., Morel, B., and Mougín, J. (2011). Performance and durability of high temperature steam electrolysis: From single cell to short-stack scale. pp. 2905–2913.
- Primdahl, S., and Mogensen, M. (1997). Oxidation of hydrogen on Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes. *J. Electrochem. Soc.* 144, 3409–3419.
- Primdahl, S., and Mogensen, M. (1998). Gas conversion impedance: a test geometry effect in characterization of solid oxide fuel cell anodes. *J. Electrochem. Soc.* 145, 2431–2438.
- Resch, E. (2008). Numerical and experimental characterisation of convective transport in solid oxide fuel cells. Queen's University.
- Reytier, M., Cren, J., Petitjean, M., Chatroux, A., Gousseau, G., Di Iorio, S., Brevet, A., Noirot-Le Borgne, I., and Mougín, J. (2013). Development of a Cost-Efficient and Performing High Temperature Steam Electrolysis Stack. *ECS Trans.* 57, 3151–3160.
- Reytier, M., Di Iorio, S., Chatroux, A., Petitjean, M., Cren, J., De Saint Jean, M., Aicart, J., and Mougín, J. (2015). Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 11370–11377.
- Schefold, J., Brisse, A., and Tietz, F. (2011). Nine thousand hours of operation of a solid oxide cell in steam electrolysis mode. *J. Electrochem. Soc.* 159, A137–A144.
- Schiller, G., Ansar, A., Lang, M., and Patz, O. (2009). High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC). *J. Appl. Electrochem.* 39, 293–301.
- Sharma, V.I., and Yildiz, B. (2010). Degradation Mechanism in La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ as Contact Layer on the Solid Oxide Electrolysis Cell Anode. *J. Electrochem. Soc.* 157, B441–B448.
- Shi, Y., Cai, N., and Li, C. (2007). Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *J. Power Sources* 164, 639–648.
- Shi, Y., Luo, Y., Cai, N., Qian, J., Wang, S., Li, W., and Wang, H. (2013). Experimental characterization and modeling of the electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells. *Electrochimica Acta* 88, 644–653.
- Shy, S.S., Hsieh, Y.D., Huang, C.M., and Chan, Y.H. (2015). Comparison of Electrochemical Impedance Measurements between Pressurized Anode-Supported and Electrolyte-Supported Planar Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 162, F172–F177.

- Singh, V., Muroyama, H., Matsui, T., Hashigami, S., Inagaki, T., and Eguchi, K. (2015). Feasibility of alternative electrode materials for high temperature CO₂ reduction on solid oxide electrolysis cell. *J. Power Sources* 293, 642–648.
- Singhal, S.C., and Kendall, K. (2003). *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*.
- Stempien, J.P., Liu, Q., Ni, M., Sun, Q., and Chan, S.H. (2014). Physical principles for the calculation of equilibrium potential for co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC). *Electrochimica Acta* 147, 490–497.
- Stempien, J.P., Ni, M., Sun, Q., and Chan, S.H. (2015). Production of sustainable methane from renewable energy and captured carbon dioxide with the use of Solid Oxide Electrolyzer: Athermodynamic assessment. *Energy* 82, 714–721.
- Stoots, C., O'Brien, J., and Hartvigsen, J. (2009a). Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory. *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 4208–4215.
- Stoots, C.M., O'Brien, J.E., Herring, J.S., and Hartvigsen, J.J. (2009b). Syngas Production via High-Temperature Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 6, 11014.
- Stoots, C.M., O'Brien, J.E., Condie, K.G., and Hartvigsen, J.J. (2010). High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy – Experimental investigations. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 4861–4870.
- Sun, X., Chen, M., Jensen, S.H., Ebbesen, S.D., Graves, C., and Mogensen, M. (2012). Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 17101–17110.
- Sun, X., Chen, M., Liu, Y.-L., Hjalmarsson, P., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., Mogensen, M.B., and Hendriksen, P.V. (2013). Durability of solid oxide electrolysis cells for syngas production. *J. Electrochem. Soc.* 160, F1074–F1080.
- Sun, X., Bonaccorso, A.D., Graves, C., Ebbesen, S.D., Jensen, S.H., Hagen, A., Holtappels, P., Hendriksen, P.V., and Mogensen, M.B. (2015). Performance Characterization of Solid Oxide Cells Under High Pressure. *Fuel Cells* 15, 697–702.
- Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Fowler, M.W., Douglas, P.L., Entchev, E., and Douglas, M.A. (2003). Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan–Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. *J. Power Sources* 122, 9–18.
- Takeda, Y., Kanno, R., Noda, M., Tomida, Y., and Yamamoto, O. (1987). Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia. *J. Electrochem. Soc.* 134, 2656–2661.
- Tao, Y., Ebbesen, S.D., and Mogensen, M.B. (2014). Carbon deposition in solid oxide cells during co-electrolysis of H₂O and CO₂. *J. Electrochem. Soc.* 161, F337–F343.
- Thomsen, E.C., Coffey, G.W., Pederson, L.R., and Marina, O.A. (2009). Performance of lanthanum strontium manganite electrodes at high pressure. *J. Power Sources* 191, 217–224.

- Todd, B., and Young, J.B. (2002). Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *J. Power Sources* 110, 186–200.
- Todd, D., Schwager, M., and Mérida, W. (2014). Thermodynamics of high-temperature, high-pressure water electrolysis. *J. Power Sources* 269, 424–429.
- Topsoe, H2 Logic, and Risø-DTU (2011). Plan SOEC - R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis - R&D of SOEC stacks with improved durability.
- Tranchant, J. (1996). *Chromatographie en phase gazeuse* (Ed. Techniques Ingénieur).
- Tseronis, K., Fragkopoulos, I. s., Bonis, I., and Theodoropoulos, C. (2016). Detailed Multi-dimensional Modeling of Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* 16, 294–312.
- Udagawa, J., Aguiar, P., and Brandon, N.P. (2007). Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *J. Power Sources* 166, 127–136.
- Udagawa, J., Aguiar, P., and Brandon, N.P. (2008a). Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *J. Power Sources* 180, 46–55.
- Udagawa, J., Aguiar, P., and Brandon, N.P. (2008b). Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *J. Power Sources* 180, 354–364.
- Usseglio-Viretta, F. (2015). Optimisation des performances et de la robustesse d'un électrolyseur à hautes températures. Grenoble Alpes.
- Usseglio-Viretta, F., Laurencin, J., Delette, G., Villanova, J., Cloetens, P., and Leguillon, D. (2014). Quantitative microstructure characterization of a Ni-YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation. *J. Power Sources* 256, 394–403.
- Veldsink, J.W., van, D., Versteeg, G.F., and van, S. (1995). The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 57, 115–125.
- Vibhu, V., Rougier, A., Nicollet, C., Flura, A., Fourcade, S., Penin, N., Grenier, J.-C., and Bassat, J.-M. (2016). Pr₄Ni₃O_{10+δ}: A new promising oxygen electrode material for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 317, 184–193.
- Vural, Y., Ma, L., Ingham, D.B., and Pourkashanian, M. (2010). Comparison of the multicomponent mass transfer models for the prediction of the concentration overpotential for solid oxide fuel cell anodes. *J. Power Sources* 195, 4893–4904.
- Wang, W., Huang, Y., Jung, S., Vohs, J.M., and Gorte, R.J. (2006). A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes. *J. Electrochem. Soc.* 153, A2066–A2070.
- Weber, A., and Ivers-Tiffée, E. (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *J. Power Sources* 127, 273–283.

- Wei, J., and Iglesia, E. (2004). Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J. Catal.* *224*, 370–383.
- Wendel, C.H., and Braun, R.J. (2016). Design and techno-economic analysis of high efficiency reversible solid oxide cell systems for distributed energy storage. *Appl. Energy* *172*, 118–131.
- Wu, J., and Liu, X. (2010). Recent development of SOFC metallic interconnect. *J. Mater. Sci. Technol.* *26*, 293–305.
- Wu, P.C., Jheng, H.S., and Shy, S.S. (2014). Electrochemical impedance measurement and analysis of anodic concentration polarization for pressurized solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* *161*, F513–F517.
- Xie, Y., and Xue, X. (2012). Modeling of solid oxide electrolysis cell for syngas generation with detailed surface chemistry. *Solid State Ion.* *224*, 64–73.
- Xu, J., and Froment, G.F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE J.* *35*, 88–96.
- Zhan, Z., Kobsiriphat, W., Wilson, J.R., Pillai, M., Kim, I., and Barnett, S.A. (2009). Syngas Production By Coelectrolysis of CO₂/H₂O: The Basis for a Renewable Energy Cycle. *Energy Fuels* *23*, 3089–3096.
- Zhang, X., O'Brien, J.E., O'Brien, R.C., Hartvigsen, J.J., Tao, G., and Housley, G.K. (2013). Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* *38*, 20–28.
- Zhang, X., O'Brien, J.E., Tao, G., Zhou, C., and Housley, G.K. (2015). Experimental design, operation, and results of a 4 kW high temperature steam electrolysis experiment. *J. Power Sources* *297*, 90–97.
- Zhao, F., and Virkar, A. (2005). Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *J. Power Sources* *141*, 79–95.
- Zhao, C., Liu, R., Wang, S., and Wen, T. (2009). Fabrication of a large area cathode-supported thin electrolyte film for solid oxide fuel cells via tape casting and co-sintering techniques. *Electrochem. Commun.* *11*, 842–845.
- Zheng, Y., Li, Q., Guan, W., Xu, C., Wu, W., and Wang, W.G. (2014). Investigation of 30-cell solid oxide electrolyzer stack modules for hydrogen production. *Ceram. Int.* *40*, 5801–5809.
- Zhu, H., and Kee, R.J. (2008). Modeling Distributed Charge-Transfer Processes in SOFC Membrane Electrode Assemblies. *J. Electrochem. Soc.* *155*, B715.

Étude de l'effet de la pression sur l'électrolyse de H₂O et la co-électrolyse de H₂O et CO₂ à haute température

Ces travaux de thèse portent sur l'étude du comportement sous pression d'une cellule à oxydes solides fonctionnant à haute température en mode électrolyse de H₂O et en mode co-électrolyse de H₂O et CO₂. Une étude expérimentale sur mono-cellule associée au développement de modèles multi-physiques a été mise en place. Les essais, réalisés à partir d'une installation unique présente au CEA-Grenoble, sur deux types de cellules entre 1 et 10 bar et de 700 à 800 °C, ont permis d'identifier dans les deux modes de fonctionnement, que la pression a un effet positif ou négatif sur les performances selon le point de fonctionnement (courant, tension) de la cellule. De plus, des analyses de gaz conduites en mode co-électrolyse ont permis de détecter une production de CH₄ in-situ sous pression. Ces effets de la pression ont été correctement simulés par les modèles calibrés à pression atmosphérique. L'analyse des simulations a ensuite permis l'identification des mécanismes impactés par la pression et la proposition de conditions opératoires de fonctionnement grâce à l'établissement de cartographies de fonctionnement.

Mots clés : électrolyse, co-électrolyse, pression, essais expérimentaux, simulations, méthane.

Study of the effect of pressure on electrolysis of H₂O and co-electrolysis of H₂O and CO₂ at high temperature

This thesis work investigates the behavior of a solid oxide cell operating under pressure in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis mode (H₂O and CO₂). The experimental study of single cell associated with the development of multi-physical models have been set up. The experiments, carried out using an original test bench developed by the CEA-Grenoble on two types of cells between 1 and 10 bar and 700 to 800 °C, allowed to identify in both operating modes that the pressure has a positive or negative effect on performance depending on the cell operating point (current, voltage). In addition, gas analyzes performed in co-electrolysis led to detect in situ CH₄ production under pressure. These pressure effects were simulated by models calibrated at atmospheric pressure. Simulations analysis helped identify the pressure dependent mechanisms and propose operating conditions thanks to the establishment of operating maps.

Keywords : electrolysis, co-electrolysis, pressure, experiments, models, methane.

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)
UPR9048, 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC Cedex (France)

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)
17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE Cedex (France)