



HAL
open science

Etude d'électrodes grande surface d'électrolyseurs PEM : inhomogénéités de fonctionnement et intégration de catalyseurs innovants

Baptiste Verdin

► **To cite this version:**

Baptiste Verdin. Etude d'électrodes grande surface d'électrolyseurs PEM : inhomogénéités de fonctionnement et intégration de catalyseurs innovants. Autre. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS036 . tel-01775220

HAL Id: tel-01775220

<https://theses.hal.science/tel-01775220>

Submitted on 24 Apr 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.

Etude d'électrodes grande surface d'électrolyseurs PEM: inhomogénéités de fonctionnement et intégration de catalyseurs innovants.

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°571 sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Grenoble, le 21 mars 2018, par

Baptiste VERDIN

Composition du Jury :

| | |
|--|--------------------|
| Dr. Johnny DESCHAMPS Professeur, ENSTA ParisTech (UCP) | Président |
| Pr. Olivier LOTTIN Professeur, Université de Lorraine (LEMTA) | Rapporteur |
| Dr. Frédéric MAILLARD Chargé de Recherches, Université Grenoble-Alpes (LEPMI) | Rapporteur |
| Dr. Claudia GOMES DE MORAIS Maître de Conférences, Université de Poitiers (IC2MP) | Examineur |
| Dr. Rostand NGAMENI Ingénieur de Recherche, Storengy (ENGIE) | Examineur |
| Pr. Pierre MILLET Professeur, Université Paris Sud (ICMMO, ERIIE) | Directeur de thèse |
| Dr. Frédéric FOUDA-ONANA Ingénieur-Chercheur, CEA LITEN (DEHT/STP/LCP) | Encadrant |
| Pierre-Jean BONNEFOND Directeur technique, ATAWAY | Invité |

*L'affirmation selon laquelle on ne disposerait pas
de solutions technologiques adéquates n'est plus convaincante.
L'énergie issue de sources renouvelables telles que l'eau et le vent,
et antérieure aux combustibles fossiles, coûte de moins en moins cher,
et se révèle d'année en année plus efficace et plus facile à stocker.
[...] C'est pourquoi je reviens à cette question insistante :
mais c'est quoi notre problème ? Qu'est ce qui nous empêche vraiment
d'éteindre l'incendie qui menace de ravager notre maison collective ?
Naomi KLEIN, *Tout peut changer*, 2014*

*C'est une triste chose de songer que la nature parle
Et que le genre humain ne l'écoute pas.
Victor HUGO, 1840*

La réalisation du travail présenté n'aurait pu se faire sans la participation plus ou moins régulière mais non moins précieuse des personnes cités ci-après.

En tout premier lieu, je tiens à remercier Pr. Pierre Millet d'avoir dirigé et suivi autant que possible ces travaux. Pour le savoir transmis, scientifique ou non, pour son pragmatisme et son leitmotiv de la recherche appliquée pour l'industrie, et pour son soutien ponctuel mais précieux et stimulant pendant les recherches.

Je remercie également Frédéric Fouda-Onana pour son tutorat au laboratoire du CEA, pour les échanges nourris d'où ressortaient plus de questions que de réponses, et pour son soutien et son implication dans la réussite de ces travaux.

D'un point de vue scientifique et technique, je remercie personnellement les personnes suivantes : Sébastien Germe pour son soutien inconditionnel et efficace sur la maintenance du banc de test Pinea trop souvent capricieux ; Arnaud Morin et Sébastien Rosini pour les discussions générales et leurs contributions dans la compréhension de certains phénomènes parfois douteux ; Guillaume Serre pour ses apports sur les parties numériques, et les nombreuses discussions à propos de bulles, pores et chemins préférentiels (chacun se fera ses idées) ; Laure Guétaz pour les quelques heures précieuses de formation et d'analyse au MEB ; Ralf Kraume de la société S++ pour la réalisation spécifique et unique de la carte S++ ainsi que la réactivité aux demandes d'aide ou de support lors de l'utilisation.

Je remercie aussi l'équipe du LCP(EM) du CEA-LITEN pour son accueil dans le labo, pour les moments partagés, au CEA et en dehors. Merci en particulier à Rémi Vincent pour avoir poussé jusqu'au bout certaines idées (et sorties VTT), Denis Tremblay pour ses trucs & astuces sur tout ce qui touche de près ou de loin à la fabrication d'électrodes et aux KOM VTT du secteur, Samira Chelghoum pour ses coups de main sur les essais et ses cours de mode vains. Merci aussi à toutes les personnes extérieures au LCP(EM) que j'ai pu côtoyer pour les mêmes raisons, notamment « la Team CEA de ouf de ouf ».

De la même manière, l'équipe du laboratoire ERIIE de l'Université Paris Sud-Orsay mérite les mêmes remerciements. En particulier Angel Eduardo Villagra pour son dévouement avant, pendant, et après les essais menés sur la plate-forme H2 du labo, impossibles sans lui ; Hakim Bounoua et Abdellatif Moussabir pour le travail effectué lors de leur stage Master sur le modèle COMSOL.

Enfin, je remercie Pierre-Jean Bonnefond et Jean-Michel Amaré de la société Ataway de m'avoir fait confiance bien avant la fin de la période de thèse habituelle, tout en permettant son aboutissement et mon intégration dans leur équipe dans les meilleures conditions.

Glossaire

| | |
|-------|---|
| AME | Assemblage Membrane-Electrode |
| AST | Accelerated Stress Test |
| BPP | Bipolar Plate |
| CAPEX | Capital Expenditures |
| CCB | Catalyst Coated Backing |
| CCM | Catalyst Coated Membrane |
| CV | Cyclic Voltametry |
| ECSA | ElectroChemical Surface Area |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray analysis |
| ENH | Electrode Normale à Hydrogène |
| EnR | Energies Renouvelables |
| FC | Fuel Cell |
| GDL | Gas Diffusion Layer |
| LIE | Limite Inférieure d'Explosivité |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage |
| OPEX | Operationnal Expenditure |
| P2G | Power-To-Gas |
| PàC | Pile à Combustible |
| Patm | Pression atmosphérique |
| PEM | Proton Exchange Membrane |
| SIE | Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) |
| WE | Water Electrolyzer |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Chapitre 1 : Contexte, Etat de l'art et Objectifs | 1 |
| PARTIE A: CONTEXTE ET PRESENTATION | 3 |
| I. CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL ET ENJEUX ENERGETIQUES | 3 |
| 1. L'énergie dans l'histoire récente | 3 |
| 2. Les énergies renouvelables | 5 |
| 3. Stockage d'énergie | 6 |
| II. LE POWER-TO-GAS (P2G) | 8 |
| PARTIE B: PRODUCTION D'HYDROGENE | 10 |
| I. ASPECTS GENERAUX | 10 |
| II. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE DE L'EAU | 11 |
| 1. Historique | 11 |
| 2. Introduction physico-chimique de l'électrolyse | 11 |
| 2.1. Aspects thermodynamiques | 11 |
| 2.2. Rendements | 13 |
| 2.2. a) Rendement énergétique | 13 |
| 2.2. b) Rendement Faradique | 13 |
| 3. Techniques et Etat de l'art | 13 |
| 3.1. Electrolyse Alcaline | 15 |
| 3.2. Electrolyse Haute Température | 15 |
| 3.3. Electrolyse PEM | 16 |
| 3.3. a) Avantages de l'électrolyse PEM | 16 |
| 3.3. b) Inconvénients de l'électrolyse PEM | 16 |
| 4. Contexte industriel | 17 |
| 4.1. International | 17 |
| 4.2. National | 18 |
| PARTIE C: L'ELECTROLYSE PEM | 19 |
| I. DESCRIPTION GENERALE | 19 |
| II. CONSTITUANTS D'UN ELECTROLYSEUR PEM, ROLE ET PROBLEMATIQUE | 21 |
| 1. Assemblage Membrane-Electrode | 21 |
| 1.1. Membrane | 21 |
| 1.1. a) Caractéristiques | 21 |
| 1.1. b) Dégradation de la membrane | 22 |
| 1.2. Electrodes | 22 |
| 1.2. a) Aspects cinétiques | 23 |
| 1.2. b) Electrode positive | 23 |
| 1.2. c) Electrode négative | 24 |
| 1.2. d) Dégradation des électrodes | 25 |
| 1.3. Couches de transport | 26 |
| 1.3. a) Caractéristiques | 26 |
| 1.3. a) Dégradation des couches de transport | 27 |
| 1.4. Plaques bipolaires et collecteurs de courant | 28 |
| 1.4. a) Caractéristiques | 28 |
| 1.4. b) Dégradations | 28 |
| 2. Assemblage cellule ou stack | 28 |



| | |
|---|----|
| 2. Assemblage cellule ou stack | 28 |
| 2.1. Mono-cellule | 28 |
| 2.2. Stack..... | 30 |
| III. POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS DE L'ETUDE | 31 |
| 1. Contexte | 31 |
| 2. Propriétés inhérentes aux grandes surfaces..... | 33 |
| 2.1. Difficultés et contraintes de conception/fabrication..... | 33 |
| 2.2. Difficultés et contraintes d'assemblage..... | 34 |
| 2.3. Difficultés et contraintes de fonctionnement et design | 34 |
| 3. Types d'hétérogénéités et corrélations | 34 |
| 3.1. Physico-chimique..... | 34 |
| 3.2. Mécanique | 35 |
| 3.3. Fluidique | 35 |
| 3.4. Thermique | 36 |
| 4. Objectifs et moyens | 36 |

Chapitre 2 : Développements expérimentaux et techniques de caractérisation 38

| | |
|--|-----------|
| PARTIE A: FABRICATION D'AME | 41 |
| I. PREPARATION DU CATALYSEUR | 41 |
| 1. Préparation des encres | 41 |
| 1.1. Préparation des poudres | 41 |
| 1.2. Formulation | 41 |
| 2. Dépôt indirect : méthode « decal-transfer » | 42 |
| 3. Dépôt direct..... | 42 |
| II. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES ACTIVES..... | 43 |
| 1. Pulvérisation manuelle | 43 |
| 2. Pulvérisation automatique | 44 |
| 3. Sérigraphie | 44 |
| 4. Enduction..... | 45 |
| III. ASSEMBLAGE MEMBRANE-ELECTRODE | 46 |
| PARTIE B: MOYENS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 46 |
| I. MOYENS DE TEST..... | 46 |
| 1. Cellules de test..... | 46 |
| 1.1. Cellule 5cm ² | 46 |
| 1.2. Cellule 25cm ² | 46 |
| 1.3. Cellule 250cm ² | 46 |
| 2. Bancs de test | 47 |
| 2.1. Faible puissance | 47 |
| 2.2. Forte puissance | 48 |



| | |
|--|-----------|
| II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 49 |
| 1. Courbe de polarisation | 49 |
| 1.1. Intérêt de la technique | 49 |
| 1.2. Mise en œuvre | 50 |
| 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 50 |
| 2.1. Intérêt de la technique | 50 |
| 2.2. Mise en œuvre | 51 |
| 3. Voltampérométrie cyclique | 52 |
| 3.1. Intérêt de la technique et mise en œuvre | 52 |
| 3.2. Interprétation | 52 |
| 4. Tests de durabilité | 54 |
| 4.1. Intérêt de la technique | 54 |
| 4.2. Régime Stationnaire | 54 |
| 4.3. Régime Dynamique | 54 |
| 5. Distribution de la pression de compression | 55 |
| 5.1. Intérêt de la technique | 55 |
| 5.2. Mise en œuvre de la mesure | 55 |
| 5.3. Application à la cellule 250cm ² | 56 |
| 6. Distribution locale de courant et température | 57 |
| 6.1. Intérêt et originalité de la mesure | 57 |
| 6.1. a) Intérêt de la mesure | 57 |
| 6.1. b) Etat de l'art | 57 |
| 6.1. b) i) Segmentation complète | 57 |
| 6.1. b) ii) Segmentation partielle | 58 |
| 6.1. b) iii) Résistance de shunt | 58 |
| 6.1. b) iv) Plaques Bipolaires (BPP) segmentées, à base de PCB | 59 |
| 6.1. b) v) Carte de mesure de courant S++ ® | 59 |
| 6.2. Technique utilisée | 59 |
| 6.2. a) Choix du dispositif | 59 |
| 6.2. b) Mise en place | 59 |
| 6.2. c) Validation du dispositif | 62 |
| 7. Analyses post-mortem | 63 |
| 7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 63 |
| 7.1. a) Description | 63 |
| 7.1. b) Préparation des échantillons | 63 |
| 7.2. Rayons X (EDX) | 64 |
| PARTIE C: MOYENS DE CALCUL | 64 |
| I. CONTEXTE ET OBJECTIFS | 65 |



- 1. *Problématique et état de l'art* 65
- 2. *Cas de l'étude* 66
- II. DESCRIPTION DU MODELE 66
 - 1. *Géométrie 2D* 66
 - 2. *Description et choix du maillage* 67
 - 3. *Equations et paramètres de simulation*..... 68
 - 3.1. Paramètres généraux..... 68
 - 3.2. Paramètres à l'anode..... 69
 - 3.3. Paramètres à la cathode 69
 - 3.4. Paramètres externes..... 69
 - 4. *Courbe de polarisation* 70
- CONCLUSION**..... **70**

Chapitre 3 : Modélisation à l'échelle locale 71

- PARTIE A: BASE EXPERIMENTALE** **73**
 - I. Description du problème..... 73
 - II. Résultats expérimentaux préalables 75
 - 1. *Marquage des lignes de courant* 75
 - 2. *Rôle de la porosité des collecteurs de courant* 76
- PARTIE B: DESCRIPTION DU MODELE** **77**
 - I. Introduction..... 77
 - II. Description détaillée du modèle 78
 - 1. *Hypothèses simplificatrices* 78
 - 1.1. Fluidique et mécanique 78
 - 1.2. Homogénéité et isotropie des poreux et de la membrane « bulk » 78
 - 2. *Le modèle numérique 2D*..... 79
 - 2.1. Modèle électrode filaire..... 79
 - 2.2. Modèle à couches de transport segmentées 80
 - 2.2. a) Objectifs 80
 - 2.2. b) La cellule 2D à interface segmentée 80
 - 2.3. Modèle électrode poreuse..... 80
 - 3. *Equations du modèle* 80
 - 4. *Facteur de répartition*..... 82
- PARTIE C: RESULTATS ET DISCUSSION** **82**
 - I. Cas de référence : equipotentielle filaire 82



| | |
|---|-----------|
| II. Modèle à couches de transport segmentées | 83 |
| 1. <i>Rôle de la morphologie de la couche de transport</i> | 84 |
| 1.1. Rôle de la distance entre les points de contact | 84 |
| 1.2. Rôle de la largeur des points de contact..... | 86 |
| 1.3. Points de contacts irréguliers..... | 88 |
| III. Morphologie des couches catalytiques | 89 |
| 1. <i>Corrélations</i> | 89 |
| 1.1. Facteur de rugosité et surface active..... | 89 |
| 1.2. Porosité et fraction volumique | 89 |
| 2. <i>Epaisseur</i> | 90 |
| 3. <i>Surface active</i> | 91 |
| 4. <i>Rôle des fractions volumiques dans les couches catalytiques</i> | 92 |
| 5. <i>Optimisation du facteur de répartition</i> | 93 |
| CONCLUSION..... | 94 |

Chapitre 4 : Comportement électro-thermo-mécanique local 97

| | |
|--|------------|
| PARTIE A: MISE AU POINT DE LA CELLULE DE TEST..... | 99 |
| I. CARACTERISATION ET OPTIMISATION DU DESIGN..... | 99 |
| 1. <i>Optimisation de la cellule de test</i> | 99 |
| 1.1. Optimisation de la résistance interne..... | 99 |
| 1.2. Optimisation du champ de compression..... | 101 |
| 1.3. Mesure de la distribution en courant | 102 |
| 2. <i>Analyse du pouvoir répartiteur</i> | 103 |
| 2.1. Sans AME | 103 |
| 2.2. Avec AME..... | 104 |
| 3. <i>Stationnarité et répétabilité des mesures</i> | 105 |
| II. CORRELATIONS ELECTRO-MECANIQUE | 105 |
| 1. <i>Effet de la compression sur la distribution de courant</i> | 106 |
| 2. <i>Optimisation de la distribution de courant</i> | 106 |
| 2.1. Approche mécanique..... | 106 |
| 2.2. Approche électrique | 107 |
| 3. <i>Impact du design</i> | 109 |
| 3.1. a) Visualisation | 109 |
| 3.1. b) Influence de la pression | 111 |
| III. CONCLUSIONS | 112 |
| PARTIE B: DISTRIBUTION DE COURANT ET PERFORMANCES | 113 |



| | |
|---|------------|
| I. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE | 113 |
| 1. Courbe de polarisation | 113 |
| 2. Voltampérométrie cyclique | 113 |
| 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique | 114 |
| II. DISTRIBUTION DE COURANT | 114 |
| III. DISTRIBUTION DE TEMPERATURE | 115 |
| 1. Description qualitative | 115 |
| 2. Approche analytique avec la distribution de courant..... | 116 |
| IV. ANALYSES COMPLEMENTAIRES | 117 |
| 1. Caractérisation locale..... | 117 |
| 2. Caractérisation post-mortem | 118 |
| PARTIE C: ETUDE EN VIEILLISSEMENT | 119 |
| I. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE | 119 |
| 1. Protocoles élémentaires | 119 |
| 1.1. Tests stationnaires | 119 |
| 1.2. Tests dynamiques | 120 |
| 1.2. a) AST 1..... | 120 |
| 1.2. b) AST 2 | 120 |
| 2. Protocoles séquentiels..... | 120 |
| 3. AME testés..... | 121 |
| II. SUIVI DES PERFORMANCES | 122 |
| 1. Séquence 1..... | 122 |
| 2. Séquence 2..... | 123 |
| III. DISTRIBUTION DE COURANT ET TEMPERATURE | 124 |
| 1. Distribution instantanée..... | 124 |
| 1.1. Séquence 1..... | 124 |
| 1.2. Séquence 2..... | 125 |
| 2. Evolution de la distribution..... | 125 |
| 2.1. Séquence 1..... | 126 |
| 2.2. Séquence 2..... | 127 |
| 3. Analyses complémentaires..... | 128 |
| 3.1. Séquence 1..... | 129 |
| 3.1. a) MEB | 129 |
| 3.1. a) Caractérisation électrochimique | 130 |
| 3.2. Séquence 2..... | 132 |
| 3.2. a) Caractérisation électrochimique | 133 |
| 3.2. b) MEB | 134 |

| | |
|--|------------|
| 4. Discussion sur les causes de dégradation..... | 135 |
| 4.1. Généralités..... | 135 |
| 4.2. Régime dynamique..... | 135 |
| 4.3. Régime stationnaire..... | 136 |
| CONCLUSION..... | 136 |

Chapitre 5 : Voies d'amélioration et Perspectives 140

| | |
|---|------------|
| PARTIE A: AME STRUCTURES..... | 139 |
| I. ORIGINE..... | 139 |
| 1. Contexte..... | 139 |
| 2. Stratégie..... | 139 |
| II. STRUCTURATION DE LA COUCHE ACTIVE..... | 140 |
| 1. Mise en œuvre..... | 140 |
| 1.1. Description..... | 140 |
| 1.2. Réalisation..... | 140 |
| 2. Validation..... | 141 |
| 2.1. Performances..... | 141 |
| 3. Etude en durabilité..... | 142 |
| 3.1. Evolution initiale..... | 142 |
| 3.2. Protocole séquentiel..... | 143 |
| 3.2. a) Protocole..... | 143 |
| 3.2. b) Résultats..... | 143 |
| 3.2. b) i) Performances..... | 143 |
| 3.2. b) ii) Distribution de courant..... | 144 |
| III. ANALYSES COMPLEMENTAIRES..... | 147 |
| 1. Caractérisation locale..... | 147 |
| 2. Caractérisation post-mortem..... | 149 |
| IV. CONCLUSION..... | 150 |
| PARTIE B: ESSAIS EN STACK..... | 150 |
| I. EXPERIMENTAL..... | 150 |
| 1. Caractérisation mécanique..... | 150 |
| 2. Montage de la carte de mesure S++®..... | 151 |
| 3. Banc de test..... | 152 |
| 4. Tests en polarisation..... | 153 |
| II. DISTRIBUTION DE COURANT ET TEMPERATURE..... | 154 |



| | |
|--|------------|
| II. DISTRIBUTION DE COURANT ET TEMPERATURE..... | 154 |
| 1. <i>En milieu de stack</i> | 154 |
| 2. <i>En fin de stack</i> | 155 |
| III. CONCLUSION | 156 |
| PARTIE C: PURIFICATION ANODIQUE ET GAIN DE PERFORMANCES | 156 |
| I. ORIGINE ET DESCRIPTION | 157 |
| II. CONDITIONS ET LIMITATIONS..... | 158 |
| III. REALISATION | 158 |
| IV. INTEGRATION ET PERSPECTIVES | 159 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES D'AMELIORATION | 161 |
| | |
| Conclusions et Perspectives Générales | 162 |
| Bibliographie | 165 |
| Annexes | 178 |
| ANNEXE 1 : TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES..... | 178 |
| ANNEXE 2 : REPERTOIRE DES UTILISATIONS D'UNE CARTE S++ OU ASSIMILEE DANS LA LITTERATURE | 181 |
| ANNEXE 3 : REPERTOIRE DES AME S++..... | 183 |
| ANNEXE 4 : FONCTIONNEMENT DETAILLE DE LA CARTE CURRENT SCAN SHUNT S++..... | 184 |
| | |
| Contribution Scientifique | 188 |

Chapitre 1 : Contexte, état de l'art, et objectifs

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| PARTIE A: CONTEXTE ET PRESENTATION | 3 |
| I. CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL ET ENJEUX ENERGETIQUES | 3 |
| 1. <i>L'énergie dans l'histoire récente</i> | 3 |
| 2. <i>Les énergies renouvelables</i> | 5 |
| 3. <i>Stockage d'énergie</i> | 6 |
| II. LE POWER-TO-GAS (P2G)..... | 8 |
| PARTIE B: PRODUCTION D'HYDROGENE..... | 10 |
| I. ASPECTS GENERAUX..... | 10 |
| II. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE DE L'EAU. | 11 |
| 1. <i>Historique</i> | 11 |
| 2. <i>Introduction physico-chimique de l'électrolyse</i> | 11 |
| 2.1. Aspects thermodynamiques | 11 |
| 2.2. Rendements..... | 13 |
| 2.2. a) Rendement énergétique..... | 13 |
| 2.2. b) Rendement Faradique | 13 |
| 3. <i>Techniques et Etat de l'art</i> | 13 |
| 3.1. Electrolyse Alcaline | 14 |
| 3.2. Electrolyse Haute Température | 15 |
| 3.3. Electrolyse PEM | 16 |
| 3.3. a) Avantages de l'électrolyse PEM | 16 |
| 3.3. b) Inconvénients de l'électrolyse PEM | 16 |
| 4. <i>Contexte industriel</i> | 17 |
| 4.1. International | 17 |
| 4.2. National | 18 |
| PARTIE C: L'ELECTROLYSE PEM | 19 |
| I. DESCRIPTION GENERALE | 19 |
| II. CONSTITUANTS D'UN ELECTROLYSEUR PEM, ROLE ET PROBLEMATIQUE | 21 |
| 1. <i>Assemblage Membrane-Electrode</i> | 21 |
| 1.1. Membrane | 21 |
| 1.1. a) Caractéristiques | 21 |
| 1.1. b) Dégradation de la membrane | 22 |
| 1.2. Electrodes | 22 |
| 1.2. a) Aspects cinétiques | 23 |
| 1.2. b) Electrode positive | 24 |
| 1.2. c) Electrode négative..... | 25 |
| 1.2. d) Dégradation des électrodes | 26 |
| 1.3. Couches de transport..... | 26 |
| 1.3. a) Caractéristiques | 26 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3. a) Dégradation des couches de transport | 28 |
| 1.4. Plaques bipolaires et collecteurs de courant | 28 |
| 1.4. a) Caractéristiques | 28 |
| 1.4. b) Dégradations..... | 28 |
| 2. Assemblage cellule ou stack | 29 |
| 2.1. Mono-cellule..... | 29 |
| 2.2. Stack..... | 30 |
| III. POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS DE L'ETUDE | 31 |
| 1. Contexte..... | 31 |
| 2. Propriétés inhérentes aux grandes surfaces..... | 33 |
| 2.1. Difficultés et contraintes de conception/fabrication | 33 |
| 2.2. Difficultés et contraintes d'assemblage | 34 |
| 2.3. Difficultés et contraintes de fonctionnement et design | 34 |
| 3. Types d'hétérogénéités et corrélations | 34 |
| 3.1. Physico-chimique | 35 |
| 3.2. Mécanique | 35 |
| 3.3. Fluidique | 35 |
| 3.4. Thermique..... | 36 |
| 4. Objectifs et moyens | 36 |

Partie A: Contexte et Présentation

I. Contexte environnemental et enjeux énergétiques

1. L'énergie dans l'histoire récente.

Depuis la révolution industrielle, les besoins énergétiques humains n'ont cessé de croître. Ils ont été satisfaits par l'exploitation des ressources naturelles fossiles, faciles d'accès et d'utilisation. D'abord le charbon, puis le pétrole et le gaz naturel, ont permis à l'homme, avec l'évolution des techniques, de produire l'énergie nécessaire indispensable au développement économique. Depuis 150 ans, la courbe de consommation des énergies fossiles suit une croissance effrénée.

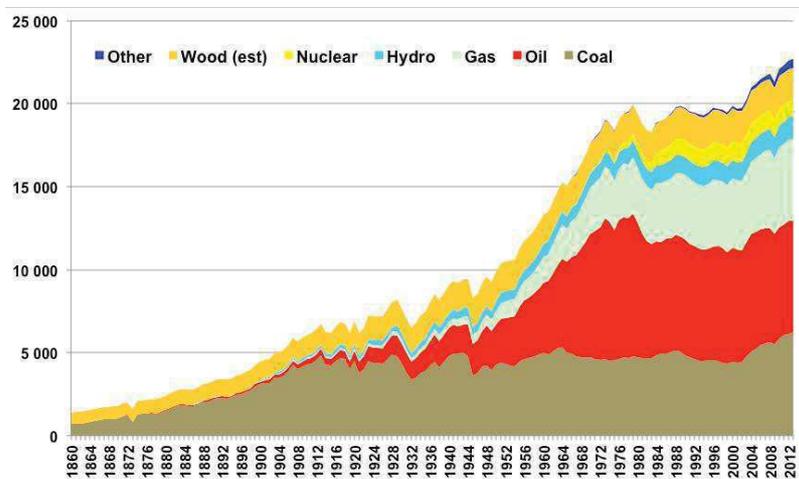


Figure 1 : Evolution de la consommation d'énergie mondiale en moyenne, par personne, depuis 1860¹.

Suite à l'effervescence des 30 Glorieuses après la seconde guerre mondiale, l'émergence de pays jusque-là moins développés (Chine, Inde, Brésil, ...) mais représentant désormais la moitié de la population mondiale, a contribué à faire croître davantage la facture énergétique mondiale (années 2000 sur la figure 1). Tout comme les Etats-Unis, l'Europe et le Japon il y 50 ans, ces pays réclament eux-aussi le droit au développement et à la consommation tous azimuts sans se soucier de perspectives écologiques qui viendraient freiner leur croissance. Nos alarmes, issues de nos erreurs passées, n'ont que peu de poids face aux arguments économiques mis en avant à l'instant t par ces puissances émergentes. Cette hausse de la consommation serait moins problématique si l'énergie primaire utilisée n'était pas d'origine fossile et carbonée, et si elle n'était pas produite par des procédés certes très bon marché mais peu voire pas optimisés en termes de rendement énergétique ou d'émissions de polluants.

Pour éclaircir les idées sur la notion d'énergie, sa production et son coût, l'ingénieur-économiste Jean-Marc Jancovici propose de rapprocher l'énergie consommée quotidiennement par un être humain à celle qu'il serait capable de produire par son propre travail physique². Ainsi, un français vivant au train de vie moyen actuel (3,67tep/hab/an d'énergie primaire en 2015³) aurait l'équivalent de plus de 400 « esclaves énergétiques » humains travaillant à son service, 24h/24, 365 jours par an, produisant par leur activité physique l'énergie qu'il consomme pour se nourrir, se

déplacer, se chauffer, ou pour ses loisirs. Le but de cette comparaison est double : d'abord nous faire prendre conscience de la quantité pharaonique d'énergie que nous utilisons quotidiennement, mais aussi de son coût, ridicule si on le compare, à titre d'exemple, à celui de ces « esclaves » qu'on paierait au SMIC. En effet, à titre de comparaison, l'énergie ainsi produite coûterait 200 à 2000€/kWh avec un travail d'homme, contre 0,4€/kWh avec 1L de pétrole. Selon cet économiste, l'énergie 'consommée' dans l'économie actuelle serait donc abondante et presque gratuite.

La conséquence première de cette utilisation massive d'énergie primaire d'origine carbonée est l'émission de produits de combustion polluants dans l'atmosphère. On observe en effet une nette corrélation entre la consommation énergétique globale et les émissions de gaz à effet de serre (GES, explicités ci-après, Figure 2).

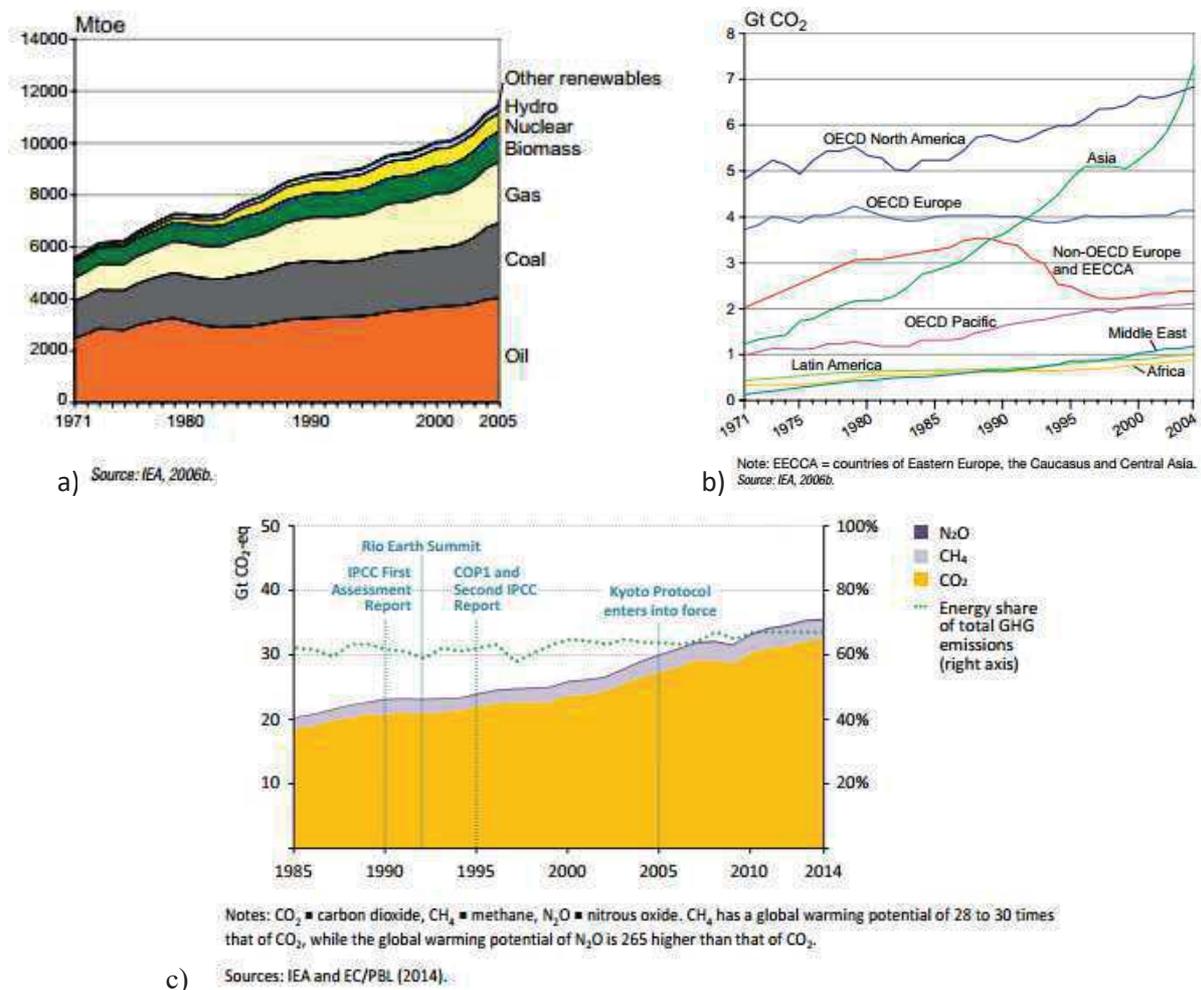


Figure 2 4: a) Consommation mondiale d'énergie primaire par type, b) Emissions globale de CO₂ issu de la combustion, par région, c) Emissions globale de GES liés à la consommation d'énergie, par type.

Ainsi, durant les 27 dernières années, les émissions de GES ont été plus importantes que sur tout le siècle précédent⁵. Bien que remise en cause par quelques climato-sceptiques, la cause anthropologique semble clairement établie et est maintenant acceptée universellement. Le changement climatique est désormais tellement marqué que certains scientifiques parlent même dorénavant d'un nouvel âge géologique, l'anthropocène qui marque le début de l'impact de l'activité humaine sur l'écosystème terrestre.

2. Les énergies renouvelables

Alors que les impacts néfastes de ces pratiques se font ressentir indiscutablement et de façon accélérée⁶, et que la raréfaction des ressources fossiles commence à poser des problèmes économiques et politiques, l'Homme est contraint d'imaginer un nouveau modèle sociétal de production et de consommation énergétique, s'appuyant le plus possible sur des sources d'énergie primaire renouvelables.

Ainsi, après une période où la technologie ne se souciait pas d'écologie, elle se préoccupe maintenant de plus en plus de limiter l'impact énergétique et écologique des activités humaines. Depuis plusieurs décennies, la recherche et développement effectué sur l'énergie au niveau mondial a fait d'importantes avancées sur toutes les technologies liées aux énergies renouvelables. Leur déploiement suit une croissance exponentielle⁷. Parmi les succès, mentionnons l'hydroélectricité, le solaire (thermique et photovoltaïque), et l'éolien. Des politiques volontaristes portées par certains pays (Allemagne et Europe du Nord, Japon suite à Fukushima) concernent autant le déploiement au quotidien de ces moyens de production que les efforts de R&D pour en améliorer les performances et en abaisser les coûts, encore trop élevés. Cela dit, on peut aujourd'hui souligner le fait que dans certaines régions du globe (Afrique du Nord et Moyen Orient pour le solaire PV, Amazonie, Chine et Canada pour l'hydroélectricité, Europe du Nord pour l'éolien), ces technologies deviennent économiquement concurrentielles avec les moyens de production traditionnels : à titre d'exemple, des appels d'offres ont été remportés en 2016 au Chili, Mexique, et Emirats Arabes Unis par des projets de centrales PV avec des tarifs de revente inférieurs à 50\$/MWh⁸, sans aucune subvention. Fin 2015, l'Accord de Paris sur le Climat signé par tous les pays du monde (avant le retrait américain en 2017) a établi une ligne de base et une vision à long terme commune dans le développement des énergies renouvelables à l'échelle mondiale, avec l'objectif ambitieux de contenir le réchauffement climatique au maximum à +2°C. La Figure 3 ci-dessous montre l'évolution projetée de la part d'électricité d'origine renouvelable dans plusieurs régions du monde.

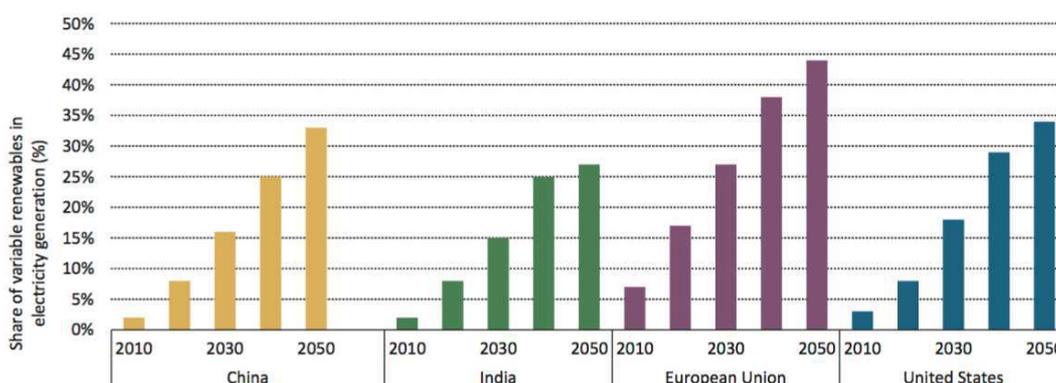


Figure 3: Part d'électricité (%) générée par les énergies renouvelables par région⁹.

Malgré ces efforts, la nature intermittente de ces sources d'énergie (cf Figure 4) les rend difficilement viables à elles seules, surtout si l'on prend en compte la nécessité d'augmenter les capacités de production pour satisfaire des besoins croissants. Au-delà d'un seuil critique estimé par la communauté scientifique et technique à environ 30% (estimation conduisant à la charge maximale admissible par le réseau), le réseau électrique ne pourrait plus supporter ces variations de puissance

instantanée et les sources d'électricité traditionnelles ne seraient pas assez réactives pour combler ces écarts. Il est donc nécessaire de stocker cette énergie sous une forme ou une autre, afin de la rendre disponible quand elle est nécessaire, sans la gaspiller lorsqu'elle est produite mais non consommée (cf Figure 5). Il s'agit finalement d'introduire un vecteur énergétique intermédiaire capable de lisser les courbes de production et consommation à chaque instant, en minimisant les pertes de rendements associées.

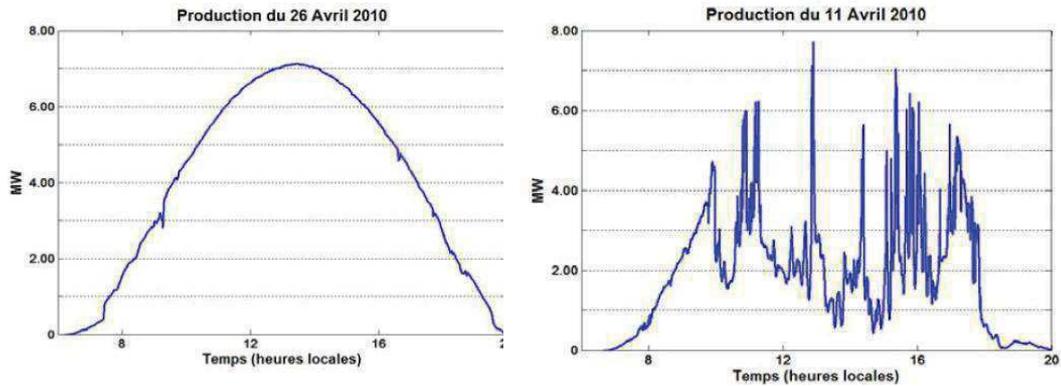


Figure 4: Exemple de production d'électricité par une centrale photovoltaïque sur 2 jours consécutifs (<http://energiepourdemain.fr/tag/solaire-photovoltaïque/>).

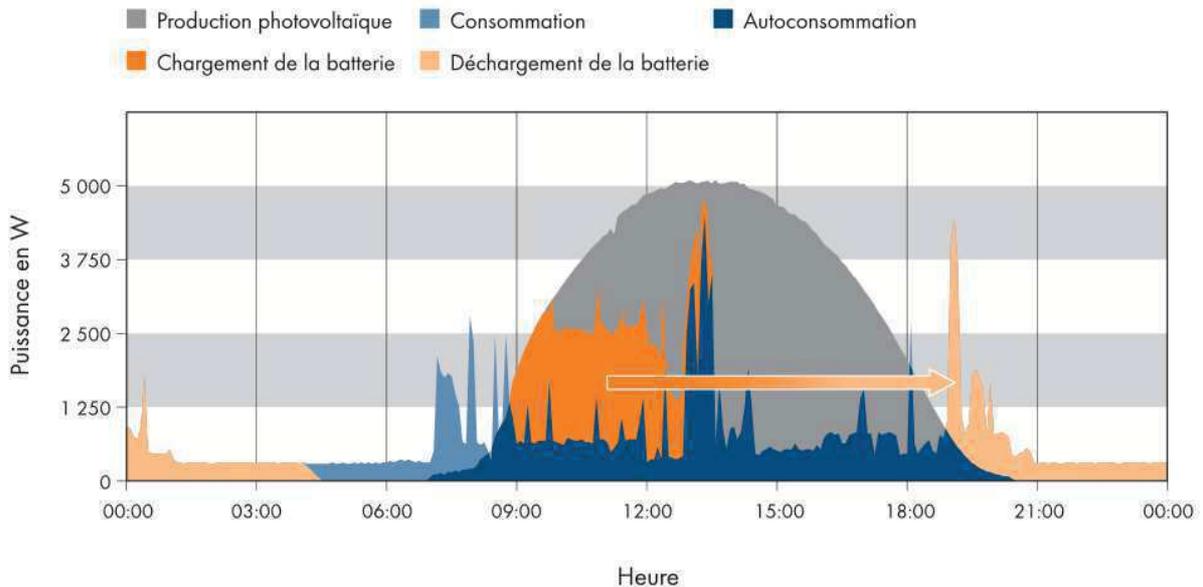


Figure 5: Illustration de l'application du stockage journalier d'électricité issue d'une source photovoltaïque pour une application résidentielle (<http://systemessolaires.fr/autoconsommation/>).

3. Stockage d'énergie

Là aussi, diverses possibilités de stockage émergent, qu'elles soient basées sur la chaleur, l'air comprimé (Compressed Air Energy Storage), le pompage hydro-électrique (Stations de Transfert

d'Énergie par Pompage, STEP), ou les batteries électrochimiques¹⁰. Elles ont chacune un domaine d'application, et une maturation technologique plus ou moins avancée. La Figure 6 montre l'évolution des capacités de stockage cumulées dans plusieurs régions du monde et leur évolution suivant des scénarios établis par l'Agence Internationale de l'Énergie dans le cadre de l'augmentation des besoins de stockage d'énergie évoquée plus haut.

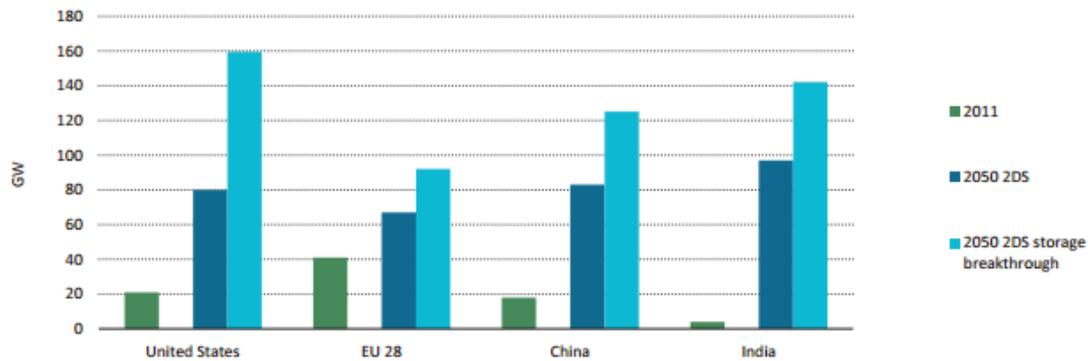


Figure 6: Capacité de stockage électrique installée pour certaines régions et projection⁹.

Parmi ces solutions, les STEP (pompage de l'eau d'un barrage aval vers un barrage amont lors des heures creuses) représentent quasiment 70% des capacités totales, en raison de leur relative facilité d'installation et d'exploitation, et des gigantesques quantités d'énergie mises en jeu. L'hydroélectricité et les STEP sont en plein essor actuellement notamment en Chine et en Amérique du Sud. Autre moyen de stockage en récente expansion, notamment pour les applications mobiles, les batteries (principalement de type Li-ion). Cependant, leur faible densité d'énergie (200Wh/kg vs. 34kWh/kg pour l'hydrogène¹¹) associée à un coût important et une durabilité moyenne ne rend pas forcément cette solution pertinente pour des applications de stockage stationnaire impliquant plusieurs dizaines ou centaines de MWh. En comparaison, les technologies Lithium-Soufre¹² ou Sodium-ion, certes moins compactes et avec encore un taux de cyclage très limité, seraient davantage concurrentielles¹³ car beaucoup moins chères.

L'hydrogène est également envisagé comme un vecteur chimique de stockage (et non pas comme une source d'énergie comme on l'entend parfois), que ce soit pour le stockage à grande échelle ou pour des applications de mobilité grâce aux gains récents de compacité. Il présente aussi d'autres aspects intéressants, qui justifient le terme de vecteur d'énergie. En effet, en plus de la large gamme de puissance et d'applications potentielles, il est utilisable selon plusieurs procédés :

- Soit sous forme de vecteur gazeux, utilisé ensuite dans l'industrie, le transport, ou mélangé à du gaz naturel pour le power-to-gas (cf plus bas). Cette dernière solution est activement étudiée et développée, essentiellement en Allemagne avec plusieurs sites de production déjà en fonctionnement (Brunsbüttel, *Hydrogenics* ; Brandenburg, *Enertrag* ; Francfort, *ITM Power* ; ...). Elle consiste à produire de l'hydrogène (par électrolyse de l'eau dans ce cas), de le stocker pour ensuite l'injecter dans le réseau de gaz naturel existant, jusqu'à une teneur de 20% sans en altérer les propriétés¹⁴. Cela permet de 'verdir' le gaz naturel et de réduire la consommation de gaz fossile. Par ailleurs, ce mélange méthane-hydrogène (parfois appelé hythane) permet de stocker des quantités considérables d'hydrogène sur des sites de grande capacité.

- Soit comme combustible avec l'oxygène de l'air, pour produire de l'électricité et de l'eau comme unique produit de réaction via l'utilisation d'une pile à combustible.

De plus en plus, on regroupe l'ensemble des applications possibles du vecteur hydrogène sous le terme « Power-to-Gas », détaillé dans le paragraphe suivant.

Par ailleurs, l'hydrogène présente de nombreux atouts intrinsèques :

- Il est l'élément le plus abondant sur Terre (dans l'eau notamment)
- L'hydrogène moléculaire possède la densité énergétique massique la plus élevée (120 MJ.kg⁻¹, soit trois fois la densité énergétique de l'essence)
- Il est non toxique, non polluant.

Son principal point faible est d'être très réactif et volatile –il n'existe pas à l'état libre dans la nature-, et donc d'être très difficile à stocker. Cette problématique est récurrente depuis les années 70 lorsque l'idée d'une « économie de l'hydrogène »¹⁵ a pour la première fois été explorée. Depuis, et plus récemment, il semble que plusieurs solutions technologiques viables ayant le niveau de sécurité nécessaire ont été mises au point, par exemple via un stockage solide sous pression modérée par formation réversible d'hydrures métalliques (>100kgH₂.m⁻³¹⁶), ou par stockage haute pression dans des bouteilles légères de haute résistance mécanique. La première solution développée par l'entreprise française McPhy, devenue un acteur incontournable du marché en quelques mois, prouve que les solutions sont attendues avec impatience dans l'industrie.

II. Le Power-to-Gas (P2G)

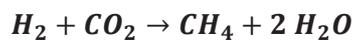
Comme évoqué plus haut, l'hydrogène une fois produit et stocké offre de multiples possibilités d'utilisation. Son abondance (qui en fait son plus gros atout), est à la base d'un concept d'économie future utilisant non plus le pétrole mais l'hydrogène « vert ». En effet, tous les secteurs de l'activité économique sont potentiellement concernés par l'hydrogène, et dans chacun d'eux il serait possible de substituer les technologies existantes par celles à base d'hydrogène comme le résume le Tableau 1.

| <i>Secteur</i> | <i>Technologie actuelle</i> | <i>Technologie hydrogène</i> |
|--|-------------------------------|---|
| <i>Transport</i> | Moteur thermique | PàC + batteries, moteur thermique à gaz issu du P2G |
| <i>Electricité</i> | Combustion fossile, Nucléaire | Electricité solaire/éolienne + électrolyseur, PàC, turbines à gaz issu du P2G |
| <i>Domestique /Chauffage/Tertiaire</i> | Gaz, fioul, électricité | Electricité solaire/éolienne + électrolyseur, Chaudière PàC à cogénération, Hythane |
| <i>Industrie</i> | Nucléaire, Combustion fossile | Centrales PàC, Hythane |
| <i>Loisirs</i> | Moteurs thermiques, batteries | Batteries, PàC |

Tableau 1 : Possibilités de substitution des technologies actuelles par celles futures à base d'hydrogène (PàC = Pile à Combustible) (par le terme « Electricité solaire/éolienne », on entend également toutes formes d'électricité produite d'origine renouvelable, par exemple hydraulique, hydrolienne, ou par turbinage de méthane issu d'un méthaniseur)

Le P2G¹⁷, dont le concept est résumé sur la Figure 7, consiste à utiliser d'abord l'électricité telle qu'elle est produite (moins de pertes), puis de transformer le surplus en hydrogène, qui lui pourra être utilisé de toutes les manières possibles. Outre la consommation d'hydrogène pur ou sa conversion en électricité à l'aide d'une pile à combustible, il est possible d'envisager d'utiliser de l'hydrogène mélangé avec d'autres gaz combustibles :

- Avec le méthane, ou autre gaz naturel, auquel on peut ajouter jusqu'à 20% d'H₂ en volume sans en changer les propriétés énergétiques¹⁸. On limite ainsi la consommation de gaz naturel. On appelle usuellement ce mélange sous le nom d'Hythane. Sa production et sa consommation sont actuellement en plein essor, et font l'objet de plusieurs projets de démonstration, notamment dans le transport urbains et les réseaux de gaz¹⁹.
- Avec le CO₂, l'hydrogène réagit selon la réaction donnée par l'Eq. 1 pour former du méthane et de l'eau (et quelques pourcents de hythane).



Eq 1

Le méthane de synthèse ainsi produit peut alors être utilisé dans les réseaux de gaz comme du méthane fossile. On peut noter l'intérêt de coupler cette technique avec la précédente, pour produire directement de l'hythane et donc moins de méthane, mais aussi comme moyen de consommer le CO₂ polluant produit par d'autres procédés, après capture et séquestration. De cette manière, il est possible de limiter davantage les émissions de GES. Une récente étude a démontré la faisabilité et la viabilité économique de ce procédé dans le cas d'un réseau électrique insulaire²⁰.

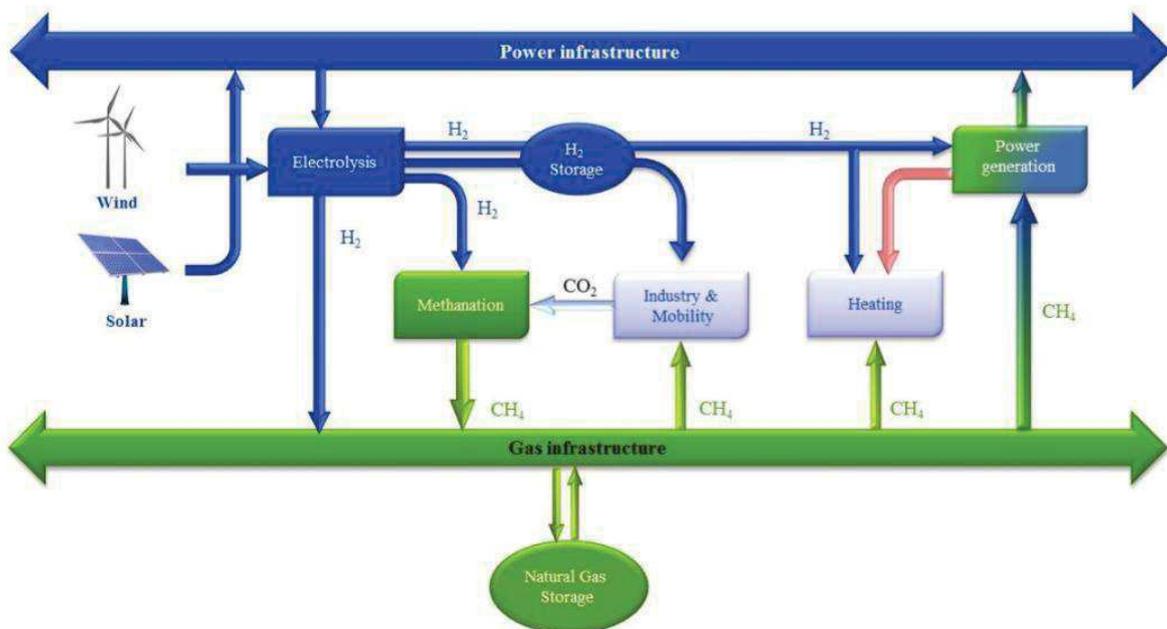


Figure 7²¹: Description schématique du concept « Power-to-Gas »

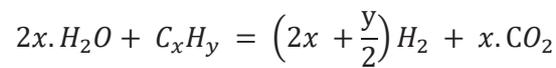
En utilisant les réseaux de distribution de gaz et d'électricité existants, et en y intégrant le réseau de production d'électricité issue des énergies renouvelables, il est possible d'envisager la mise

en place de cette économie de l'hydrogène dans un avenir proche, sans avoir à révolutionner complètement l'existant.

Partie B: Production d'hydrogène

I. Aspects généraux

Malgré les difficultés d'utilisation liées à sa réactivité, l'hydrogène est aujourd'hui couramment produit et utilisé dans l'industrie²², via quasiment un seul et unique procédé : le reformage. La quasi-totalité de la production se fait en milieu industriel, dans l'industrie chimique lourde, par reformage de gaz naturels ou d'hydrocarbures (pétrole, essence, méthane, propane,...) selon l'Eq 2 :



Eq 2

Environ 1/5^{ème} de la production mondiale d'hydrogène est obtenue par gazéification du charbon. Le marché de l'hydrogène représenterait selon les estimations environ 600 milliards de Nm³/an, soit plus de 170Mtep/an, pour un chiffre d'affaires estimé de 100 Mds\$²³. Les utilisateurs finaux peuvent être regroupés quasi-essentiellement en 2 secteurs : le raffinage pétrolier et les engrais chimiques. Cela dit, si 96% de l'hydrogène mondial est produit selon ces deux procédés majoritaire, le solde est produit de manière assez variée, c'est-à-dire par divers procédés d'électrolyse (chlore-soude, eau), la biomasse, la séparation thermochimique via le nucléaire, ou encore les procédés photo-électrochimiques. Ces techniques ont l'avantage, comme on le voit dans le Tableau 2, d'être bien plus propres d'un point de vue environnemental que le reformage, même si on prend en compte le piégeage et stockage des espèces carbonées produites (CCS). En effet, le CCS nécessite d'abord plusieurs étapes de purification, et relargue ensuite de fortes quantités d'impuretés (CO, CO₂, composés soufrés, ...), mais surtout, il est fondé sur l'exploitation d'énergies fossiles. Sa généralisation ne résoudrait nullement les problèmes environnementaux évoqués plus haut. L'hydrogène est donc perçu comme un vecteur d'énergie « verte » dès lors qu'il est issu d'un procédé lui aussi « vert ».

| Hydrogen production method | Hydrogen production capacity [kg/day] | GWP [g/kg H ₂] |
|--|---------------------------------------|----------------------------|
| Steam reforming of natural gas | 111,200 | 11,893 |
| Coal gasification | 284,000 | 11,299 |
| Water electrolysis via wind energy | 14 | 970 |
| Water electrolysis via solar energy | 160 | 2412 |
| Thermochemical water splitting via Cu-Cl cycle | 124,800 | 12,300 |

Tableau 2 : Capacité de production journalière mondiale et Global-Warming Potential (GWP (CO₂) = 1), pour différentes techniques de production d'hydrogène²⁴.

Dans ce contexte, l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité renouvelable est une très bonne alternative au reformage d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène. De nombreux avantages viennent s'ajouter à ceux déjà cités en cas de production à partir de l'électricité issue de l'éolien ou du solaire: production sur site et donc pas de transport, pas d'émission de carbone, des coûts fixes et extrapolables sur le long terme, optimisation de la production selon l'offre et la demande.

II. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

1. Historique

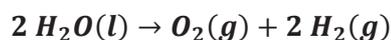
Contrairement à ce qu'on pourrait penser, l'intérêt pour l'hydrogène n'est pas nouveau. Les premiers travaux remontent à la fin du XVIII^e siècle, et la première électrolyse de l'eau est habituellement attribuée à deux chimistes britanniques²⁵, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1769-1840) en 1800, dans la foulée de la découverte de la pile électrique par Volta et de sa tournée européenne auprès des sociétés savantes de l'époque. Ils inspirent de ces travaux sur les piles à base d'H₂SO₄ et remarquèrent la formation d'oxygène et d'hydrogène en immergeant les conducteurs telles piles dans l'eau, identifiant ainsi ses constituants. Une décennie auparavant, J.R. Deiman et A. Paets van Troostwijk²⁶ avaient déjà observé ce phénomène grâce à une machine électrostatique et d'une bouteille de Leyde sans réussir à interpréter la réaction observée. Ils ont été les premiers à réaliser une réaction électrochimique endergonique à base d'électricité, ce qui a ouvert la porte à de nombreuses synthèses (Davy) et à de nombreux développements technologiques.

L'électrolyse de l'eau a connu un essor industriel important au court du XX^{ème} siècle. Elle a été largement utilisée pendant les grandes conquêtes spatiales (entre les années 50 et 70), pour produire l'hydrogène et l'oxygène nécessaires aux essais au sol des lanceurs, puis aux propulseurs. Le concept d'électrolyse alcaline avancée a conduit à des systèmes qui fonctionnent typiquement à 120°C, sous pression (jusqu'à 30 bars) et à quelques centaines de mA.cm⁻². L'électrolyse de l'eau à grande échelle a également été envisagée pour participer à la régulation du parc nucléaire français qui offre, aux heures creuses, de grandes quantités d'énergie électrique à un coût compétitif. Suite aux travaux sur les PàC, pour le compte du programme spatial américain Gemini, des membranes échangeuses d'ions ont été développées ce qui a aussi bénéficié à l'électrolyse. Une fois mise au point pour les piles, la technologie Proton-Exchange Membrane (PEM) s'est rapidement répandue pour l'électrolyse dans les années 70. Elle fait l'objet d'efforts de recherche sans cesse croissants depuis la fin des années 90, même si le sujet reste largement marginal comparé aux PàC.

2. Introduction physico-chimique de l'électrolyse

2.1. Aspects thermodynamiques

La réaction globale d'électrolyse telle qu'observée par Deiman et Troostwijk s'écrit comme suit :



Eq 3

Dans les conditions standards de température (298 K) et de pression (1 bar), l'enthalpie de dissociation de l'eau vaut $\Delta_r H^0 = 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'après l'équation de Gibbs-Helmholtz, cette variation d'enthalpie s'écrit également comme la somme des contributions d'enthalpie libre et d'entropie, dépendantes de la température T et de la pression P du système :

$$\Delta_r H(T, p) = \Delta_r G(T, p) + T \cdot \Delta_r S(T, p)$$

Eq 4

La décomposition de l'eau est donc la somme d'un travail électrique et de chaleur, les quantités nécessaires dépendant de la température et de la pression à laquelle se fait la réaction. La quantité minimale d'énergie à apporter pour la réaction, sans apport de chaleur, est :

$$\Delta_r G(T, p) = nFE$$

n étant le nombre d'électrons de la réaction, F la constante de Faraday, et E la tension minimale à appliquer aux bornes de la cellule.

La tension thermodynamique de décomposition de l'eau associée à la seule variation d'énergie libre est donc définie comme suit :

$$E(T, p) = \frac{\Delta_r G(T, p)}{nF}$$

Elle vaut 1,23V dans les conditions standards (25°C et 1 bar).

Pour une opération isotherme, l'énergie supplémentaire à apporter sous forme de chaleur détermine la tension dite thermo-neutre, définie par :

$$V(T, p) = \frac{\Delta_r H(T, p)}{nF}$$

Elle vaut 1,48 V dans les conditions standards (25°C et 1 bar). C'est la valeur strictement minimale de tension qu'il faut donc appliquer entre deux électrodes pour obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau. Pour une tension U_{cell} telle que $E^0 < U_{cell} < V^0$, il faut donc apporter de la chaleur à la réaction, alors que pour $U_{cell} > V^0$, celle-ci libère de la chaleur.

En pratique, pour qu'un courant non nul circule dans la cellule, il faut vaincre les surtensions d'activation des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes, ainsi que la résistance électrique (électronique et ionique) de la cellule. Les valeurs classiquement observées des potentiels de cellules sont donc en pratique de l'ordre de 1,7 à 2,1 V selon le courant appliqué (quelques 100 mA.cm⁻² à quelques A.cm⁻²), ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 % (en se rapportant au Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) de l'hydrogène de 3,55 kWh/Nm³ ²⁸). Au-delà de 2,2 V, les phénomènes de corrosion, notamment des catalyseurs et des collecteurs de courant en titane, commencent à être trop importants pour un fonctionnement en continu ; en pratique, le rôle de l'ingénieur électrochimiste est de mettre au point des design assurant un fonctionnement sous la barre des 2V. La consommation électrique des électrolyseurs industriels (auxiliaires compris) est généralement de 4,5 à 5 kWh/Nm³ ^{29,30}.

2.2. Rendements

2.2. a) Rendement énergétique

Le rendement énergétique ε est habituellement défini comme le rapport de la quantité d'énergie théorique W_{th} en $J.mol^{-1}$ et celle réellement nécessaire W_r en $J.mol^{-1}$:

$$\varepsilon = \frac{W_{th}}{W_r}$$

Avec $W_r = U_{cell} \times I \times \Delta t$, où I est le courant en A et Δt l'intervalle de temps en s.

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, l'énergie théorique peut ensuite être associée soit à la tension thermodynamique E^0 , soit à la tension thermo-neutre V^0 , définissant ainsi respectivement un rendement thermodynamique $\varepsilon_{\Delta G}$ et un rendement enthalpique $\varepsilon_{\Delta H}$ explicités comme suit:

$$\varepsilon_{\Delta G}(T, P) = \frac{E^0(T, P)}{U_{cell}}$$

$$\varepsilon_{\Delta H}(T, P) = \frac{V^0(T, P)}{U_{cell}}$$

2.2. b) Rendement Faradique

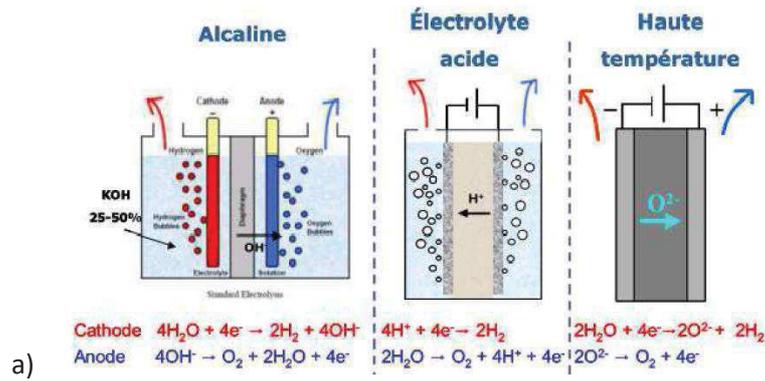
Le rendement Faradique ε_F exprime l'efficacité coulombique des réactions aux électrodes, c'est-à-dire l'efficacité de la conversion électrochimique. Il dépend donc de la densité de courant j et du flux d'hydrogène produit par l'électrolyseur F_{H_2} (en $mol.s^{-1}$):

$$\varepsilon_F = 2F \frac{F_{H_2}}{j}$$

Il est généralement très proche de 1. Les valeurs inférieures à l'unité observées expérimentalement proviennent des micro-fuites de gaz vers l'extérieur, ou de la diffusion (ou perméation) de l'hydrogène vers le compartiment anodique (voir plus loin).

3. Techniques et Etat de l'art

Comme évoqué précédemment, il existe plusieurs procédés d'électrolyse de l'eau : alcaline, acide (membrane échangeuse de protons), ou haute température, décrits ci-dessous, Figure 8. Chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients ; elles peuvent donc trouver des applications diverses. Cependant, la technologie PEM semble pour le moment la plus prometteuse, et commence à être commercialisée à grande échelle afin de concurrencer la technologie alcaline, déjà mature.



| | AEL | PEMEL | SOEL |
|--|-----------|-----------|-----------------------|
| Operation parameters | | | |
| Cell temperature (°C) | 60–90 | 50–80 | 700–900 |
| Typical pressure (bar) | 10–30 | 20–50 | 1–15 |
| Current density (A/cm ²) | 0.25–0.45 | 1.0–2.0 | 0.3–1.0 |
| Flexibility | | | |
| Load flexibility (% of nominal load) | 20–100 | 0–100 | – 100/ +100 |
| Cold start-up time | 1–2 h | 5–10 min | hours |
| Warm start-up time | 1–5 min | < 10 s | 15 min |
| Efficiency | | | |
| Nominal stack efficiency (LHV) | 63–71% | 60–68% | 100% ^a |
| ...specific energy consumption (kWh/Nm ³) | 4.2–4.8 | 4.4–5.0 | 3 |
| Nominal system ^b efficiency (LHV) | 51–60% | 46–60% | 76–81% |
| ...specific energy consumption (kWh/Nm ³) | 5.0–5.9 | 5.0–6.5 | 3.7–3.9 |
| Available capacity | | | |
| Max. nominal power per stack (MW) | 6 | 2 | < 0.01 |
| H ₂ production per stack (Nm ³ /h) | 1400 | 400 | < 10 |
| Cell area (m ²) | < 3.6 | < 0.13 | < 0.06 |
| Durability | | | |
| Life time (kh) | 55–120 | 60–100 | (8–20) ^c |
| Efficiency degradation (%/a) | 0.25–1.5 | 0.5–2.5 | 3–50 |
| Economic parameter | | | |
| Investment costs (€/kW) | 800–1500 | 1400–2100 | (> 2000) ^c |
| Maintenance costs (% of investment costs per year) | 2–3 | 3–5 | n.a. |

^a Operating at thermoneutral voltage.

^b Including auxiliaries and heat supply (SOEL).

^c High uncertainty due to pre-commercial status of SOEL.

b) **Figure 8 : Les différents procédés d'électrolyse de l'eau : a) principe et b) caractéristiques³¹. (SOEL = Solid Oxide Electrolysis, ca. haute température)**

3.1. Electrolyse Alcaline

Ce fut le premier procédé d'électrolyse développé à l'échelle industrielle après la découverte du principe de base en 1800. Il a fallu attendre 1900 pour voir la mise au point du premier électrolyseur industriel bipolaire, puis son extension vers l'industrie entre les années 1920 et 1970³². De principe relativement simple, cette technologie est de nos jours très au point et largement utilisée dans l'industrie. Elle consiste à plonger des électrodes dans une solution aqueuse à base d'hydroxyde de potassium (préférée à la soude pour des raisons de conductivité électrique), plus ou moins concentrée suivant la température d'utilisation (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à

160°C²⁸). Un diaphragme conducteur anionique (OH⁻) est plongé dans l'espace interpolaire pour éviter la recombinaison des gaz produits et éviter la formation de mélanges explosifs dangereux. De fait, l'électrolyte liquide et le diaphragme apportent une contribution ohmique importante, ce qui pénalise le rendement global (voisin de 60%) et surtout limite la plage de fonctionnement à quelque centaines de mA.cm⁻² (typiquement 0,2 à 0,4 A.cm⁻² ; cf Figure 8-b). De plus, cet électrolyte liquide possède une certaine inertie (thermique, cinétique) qui empêche le système d'être réactif et le rend donc difficilement exploitable par couplage avec une source d'énergie intermittente, et limite les pressions de fonctionnement et donc celles auxquelles l'hydrogène est produit. Cependant, son relatif faible coût d'installation (CAPEX) et sa grande durée de vie en font une technologie éprouvée qui a trouvé un marché, comme le montrent les nombreuses installations déployées principalement en Amérique du Nord et en Allemagne (en France : couplé avec un électrolyseur PEM pour comparaison). Actuellement, le coût de l'hydrogène produit par cette technologie, bien que fluctuant avec le prix de l'électricité, est aux alentours de 3-5€/kgH₂^{33,34}. Cependant, ces estimations sur les coûts (quelle que soit la technologie) sont soumises à des hypothèses amenant à des variations très importantes³⁵ sur le prix de production (par exemple des variations sur le prix de l'électricité de 40 à >100€/MWh), et ce d'autant plus si l'on considère ou pas l'acheminement à la pompe (prix doublé voire triplé).

3.2. Electrolyse Haute Température

L'Electrolyse de la Vapeur d'eau à Haute Température (EVHT), est une technique qui utilise une membrane céramique à base d'oxydes solides (aussi appelée Solid Oxide Electrolysis). D'un point de vue thermodynamique, elle nécessite un apport de chaleur externe important. Partant du principe qu'une partie de l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau peut aussi être apportée sous forme de chaleur, en plus de l'électricité, afin d'abaisser le potentiel thermodynamique de la réaction, le postulat de l'EVHT est d'utiliser une source de chaleur « gratuite », sous-entendu non valorisée (par exemple issue des réacteurs nucléaires), afin d'essayer de produire de l'hydrogène à moindre frais d'électricité (80% du coût de production pour l'alcalin³⁶). Des cellules contenant des électrodes en graphite ou nickel assemblées avec un séparateur en céramique conducteur ionique (O²⁻) fonctionnent à des températures de 700 à 900°C. Contrairement aux autres techniques d'électrolyse, dans ce cas ce sont les anions O²⁻ qui assurent la conduction électrique de la cathode vers l'anode où ils se recombinaient pour former de l'oxygène, comme l'indiquent les demi-équations de la Figure 8 a. La vapeur d'eau apportée à la cathode se charge en hydrogène, qui est séparé par condensation une fois à l'extérieur. Il faut alors chauffer l'eau à nouveau pour la faire re-circuler dans l'électrolyseur. Cependant, les températures de fonctionnement génèrent de fortes contraintes sur les matériaux utilisés (joints, inter connecteurs, ... en verres ou céramiques), l'assemblage de la cellule, les périphériques (condenseurs, échangeurs, pompes, ...) et posent des problèmes de dilatation et de fragilisation, de durabilité, ...

Actuellement, la R&D sur ce type de technologie est très active et relativement prometteuse, bien que toujours au stade de démonstration. La start-up Sylfen issue du CEA a d'ailleurs été la première au monde à présenter un système EVHT réversible à haut rendement³⁷, affichant un rendement global de 90% (sans prise en compte de la chaleur apportée). Des travaux récents réalisés au CEA³⁸ ont également montré que le prix de revente de l'hydrogène produit à partir de ce système, de 11k€/Nm³/h, était très compétitif vis-à-vis des technologies concurrentes.

3.3. Electrolyse PEM

L'électrolyse PEM utilise une membrane échangeuse de protons, ce qui lui confère une grande partie de ses avantages ; elle a été inventée puis développée chez General Electric par W.T. Grubb qui lui a donné sa structure actuelle. La membrane polymère est constituée d'acide perfluorosulfoné^{39 40}. Elle combine 2 grands avantages des technologies alcaline et EVHT : la basse température de la première et l'électrolyte solide de la seconde.

3.3. a) Avantages de l'électrolyse PEM

L'électrolyte membranaire avec émission de la production gazeuse à l'arrière des lignes de champ permet de réduire significativement la distance interpolaire, de gagner en compacité, en simplicité de design et de fonctionnement (moins de fluide, ...). Le relativement faible coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Nafion ($1,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ à pression atmosphérique et température ambiante, correspondant à une densité de courant de seulement $0,002 \text{ A/cm}^2$ ⁴¹) permet de produire des gaz d'une grande pureté (>99.999%). Ce type de technologie permet également un fonctionnement jusqu'à de très fortes pressions, soit en équi-pression, soit plus usuellement en différentiel cathodique, afin de préserver l'anode et de produire directement l'hydrogène pressurisé pour se passer d'un étage de compression ultérieur source d'une perte de rendement à l'échelle du système. Des systèmes commerciaux mentionnent un fonctionnement jusqu'à 150 bars en mode normal⁴², et des prototypes ont été testés à 350 voire 500 bars⁴³, ce qui correspond à l'un des deux standards de stockage sous pression (350 et 700 bars). Par ailleurs, la grande mobilité des protons dans une matrice polymère (comparée à un électrolyte liquide) permet de grandes fluctuations de la puissance d'entrée et rendent le système très réactif à ces variations : quelques secondes seulement suffisent pour atteindre 100% de la puissance nominale sur un stack d'un MW⁴³, et la plage de fonctionnement s'étend de 5% à 300% de la puissance nominale (dans le cas où les conditions météorologiques externes permettent l'évacuation de la chaleur générée). Ajoutées à un rendement allant jusqu'à 60%, ces propriétés de flexibilité en font un candidat de choix pour le stockage d'électricité issu des énergies intermittentes. A cela s'ajoute dorénavant des preuves multiples de durée de vie en fonctionnement de plus de 60 000h en stationnaire, correspondant à 10 à 12 années d'opération en non-stop⁴³.

3.3. b) Inconvénients de l'électrolyse PEM

Cependant, l'utilisation de métaux rares (platine, iridium, ruthénium) et le coût de la membrane en font pour le moment une technologie onéreuse, premier frein à son développement à grande échelle. En contrepartie, elle bénéficie grandement des progrès significatifs réalisés au cours des dernières années sur la technologie PEM FC, comme la réduction des chargements catalytiques via la nanostructuration ou les supports des catalyseurs, ou encore l'amélioration des performances des membranes (renforts, structures, ...). Par ailleurs, l'environnement acide de la membrane (équivalent à $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) auquel s'ajoute des polarisations importantes (surtout à fortes densités de courant) imposent des contraintes drastiques sur le choix des matériaux utilisés dans la fabrication des collecteurs de courant et des plaques bipolaires^{44 45}, soumis à de fortes conditions de corrosion. Bien que très faible, la diffusion de l'hydrogène dans la membrane n'est pas nulle, et ne la rend pas totalement imperméable à l'hydrogène. En effet, en augmentant la pression cathodique, la perméation d' H_2 par diffusion à travers la membrane (vers le côté O_2 donc) est accélérée, d'autant plus que la membrane est fine et/ou que la densité de courant est élevée. Puisque le mélange H_2 dans O_2 devient inflammable au-delà de 4,2% d' H_2 dans O_2 (à T et P standard), il faut donc maintenir en permanence ce taux à des valeurs inférieures à 1 voire 2%. La volonté d'augmenter la pression des stacks est donc limitée principalement par ce phénomène de cross-perméation membranaire d'hydrogène, entraînant d'intenses recherches au niveau des membranes, dans plusieurs directions. Par exemple, il est souhaitable d'augmenter leur épaisseur pour réduire la diffusion Fickienne d' H_2 tout en limitant la chute ohmique, la perméabilité⁴⁶, ou à renforcer, greffer ou affiner les

membranes⁴⁷ tout en conservant de très bonnes propriétés d'imperméabilité à l'hydrogène, en pression et température^{48 49}.

Concernant les coûts de production de l'hydrogène par électrolyse PEM, il est actuellement possible de le produire dans le meilleur des cas (avec des hypothèses variables sur le prix de l'électricité, et sans prise en compte du coût de transport et distribution), aux alentours de 3-8€/kg selon les hypothèses³⁵, avec des prévisions réalistes en 2030 à 2-5€/kg⁵⁰. Cela le rendrait alors très compétitif économiquement, vis-vis de l'électrolyse alcaline mais aussi vis-à-vis du pétrole (sur la base des tarifs actuels), en plus des avantages techniques précités.

4. Contexte industriel

Le marché de l'électrolyse de l'eau, et notamment celui de l'électrolyse PEM, est encore petit. Il est difficile, quand on réfléchit à l'émergence d'une infrastructure hydrogène complète, de séparer les activités et les acteurs de ce microcosme, car toutes et tous sont reliés et complémentaires. Nous parlerons donc ici du contexte de l'hydrogène dans son ensemble, en finissant par un focus sur l'électrolyse PEM.

4.1. International

Les projections internationales concernant le développement et l'utilisation de l'hydrogène sont de plus en plus prometteuses⁵¹, et se traduisent concrètement, année après année, par une augmentation des volumes de production. Ainsi récemment, début 2017, lors du forum économique mondial de Davos, les leaders internationaux du domaine, issus de l'automobile (Toyota, Honda, BMW, Daimler, Hyundai,...), de l'énergie (Engie, Alstom, ...) de l'industrie gazière (Air Liquide, Linde) ou pétrolière (Total, Shell,...) se sont unis au sein du *World Hydrogen Council*⁵² qui compte injecter plus de 10 milliards d'euros dans cette filière d'ici 5 ans et souhaite ainsi impulser une prise de conscience de son intérêt économique par les pouvoirs publics appelés eux aussi à soutenir cette filière émergente. D'autres acteurs ne sont pas en reste, comme en témoigne les alliances stratégiques entre grands groupes industriels (PSA et GM⁵³, Renault-Nissan, Air Liquide et Toyota aux USA⁵⁴). Chacun de ces grands industriels sent le marché s'ouvrir et souhaite s'y implanter fortement à sa manière, que ce soit via ces alliances ou par l'élargissement de ses activités (McPhy, originaire du stockage, s'attaque à la production et la distribution⁵⁵). Le déploiement de démonstrateurs de P2G à l'échelle du MW ($1000\text{Nm}^3\text{H}_2\cdot\text{h}^{-1}$) en Europe et particulièrement en France, de multiples stations de remplissage au Japon, Californie ou Europe, ou de voitures de série fonctionnant à l'hydrogène (Toyota (Mirai), Honda (Clarity FC), Hyundai (ix35 et Tucson), puis BMW et Mercedes en 2018) confirment que ces attentes deviennent bel et bien des réalités. La Figure 10 montre par exemple les perspectives de déploiement de stations de remplissage d'hydrogène. Au premier rang des pays moteurs figurent les Etats-Unis, les pays scandinaves, et le Japon. Ce dernier a pour objectif de profiter de la tenue des Jeux Olympiques à Tokyo en 2020 pour démontrer au monde entier la viabilité des technologies hydrogène en déployant des infrastructures complètement propres incluant en premier lieu la filière hydrogène.

La production d'hydrogène par électrolyse PEM est souvent au cœur de chacun de ces projets. Les grands acteurs industriels sont Siemens, NEL/ProtonOnSite, Hydrogenics, et les grands instituts de R&D technologiques sont le Fraunhofer ISE, le SINTEF et le CEA (cf. Figure 9).

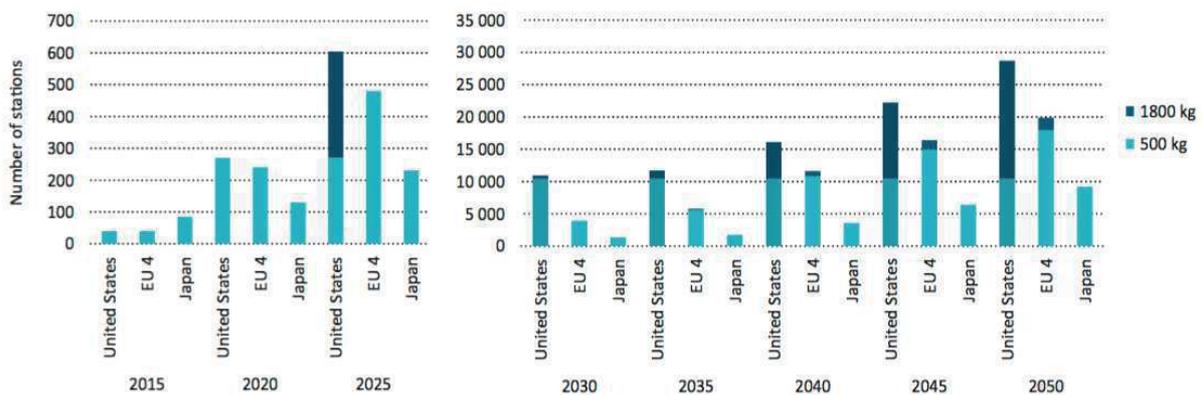
JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Main Players Water Electrolysis - Systems in the MW class

| Company | Technology | Product | Power (nominal load) | Comment |
|--------------------------------------|------------|-----------------|--|---|
| NEL Hydrogen / NOR | AEL | NEL A 465 | 2,2 MW _{el} | Since 1927 more than 500 MW electrolyzers were installed, 10 MW system are offered |
| Hydrogenics / CAN, GER, BE | AEL | HySTAT | 50 – 300 kW _{el} | Test field Falkenhagen: 2 MW (6 x HySTAT60-10) Wind-Gas in Hamburg Reitbrook |
| | PEM | HyLYZER | 1 MW _{el} | |
| Wasserelektrolyse Hydrotechnik / GER | AEL | EV System DEMAG | 1,3 MW _{el} | Wasserelektrolyse Hydrotechnik GmbH is officially partner of PERIC for German speaking Europe |
| McPhy Energy / GER | AEL | McLyzer | 2 MW _{el} | 500 kW Pressure Electrolysis (45 bar) – Multi-fueling gas station |
| Siemens /GER | PEM | Silyzer 200 | 1,25 MW _{el} | Energiepark Mainz: 6 MW _{el} Peak power (3 x Silyzer 200) |
| ITM Power / UK | PEM | HGas | 70 kW _{el} – 1 MW _{el} | 20 – 80 bar |
| ProtonOnsite / USA | PEM | M Serie | 1 – 2 MW _{el} | System based on 250 kW _{el} Stack |
| AREVA H2Gen / FR | PEM | k. A. | 0,15 – 2,4 MW _{el} | 150 kW Stacks are the bases for 2,4 MW _{el} systems |
| Tianjin Mainland / CHN | AEL | FDQ 400 | 2 MW _{el} | 9 MW Plant in Kokkola Industrial Park (Woikoski), Finland (3 x 3 MW), 16 bar |

Source: after U. Bänder, LBST
Electrochemical Process Engineering (IEK-3)

Figure 9 : Principaux acteurs mondiaux de l'électrolyse⁵⁶



Note: By the end of 2015 already 100 hydrogen stations are planned to be built in Japan.

Figure 10 : Estimation du déploiement de stations hydrogène aux USA, UE, et Japon⁵¹

4.2. National

Bien que les pays d'Europe du Nord (France, Danemark, Suède et Norvège) soient largement en avance dans le déploiement des technologies hydrogène (preuve en est le réseau d'autoroute hydrogène SHHP⁵⁷ mis en place entre ces pays), la France n'est plus en reste et comble son retard grâce à ses avancées technologiques et la prise de conscience politique^{58,59} et industrielle^{60,61}. L'appel à projet gouvernemental lancé en 2016 a permis le soutien d'un grand nombre de projets, liant souvent des acteurs industriels (Engie, Air Liquide, Mc Phy, Ataway, Symbio FC, CNR,...) avec des collectivités qui sont les grands moteurs (région Auvergne-Rhône-Alpes, département de la Manche, métropoles de Dunkerque ou Nantes, ville de La Rochelle, ...), soutenus par les grands instituts (CEA, CNRS). Ces projets⁶² ont aussi souvent la caractéristique d'associer la production d'électricité renouvelable avec l'utilisation de l'hydrogène non pas comme une finalité unique (mobilité propre ou autonomie énergétique des bâtiments) mais comme intégrée à un tout, que ce soit dans le cadre de la rénovation d'un quartier, le développement d'un réseau de transport, l'amélioration du confort de vie, ... On trouve nombre de démonstrateurs ciblant toutes les thématiques liées à l'hydrogène, souvent couplés à un système de production d'électricité (parc éolien ou solaire PV) et/ou de redistribution (réseaux de gaz, consommation sur site, pile à combustible,...). On peut citer principalement les sites isolés (îles ou enclaves de population, relais de télécommunication, ...) (Projet Myrte en Corse, Areva, Figure 11a)), les alimentations de secours, des stations-service à

hydrogène pour véhicule à pile à combustible (proposées par *Atawey*, Figure 11-b, ou *McPhy*), ou encore des projets de grande envergure de P2G (*Jupiter1000*, Fos-sur-Mer). Récemment, CETH₂ et Héliion-Areva ont fusionné avec l'ambition de faire naître un leader mondial de l'électrolyse, ArevaH2Gen. En France, la filière hydrogène se structure sûrement et ambitionne de regrouper tous les acteurs afin de lancer réellement le développement de la filière sur le territoire en accentuant sa visibilité et en pesant dans les décisions pour rattraper le retard pris par exemple sur l'Allemagne.

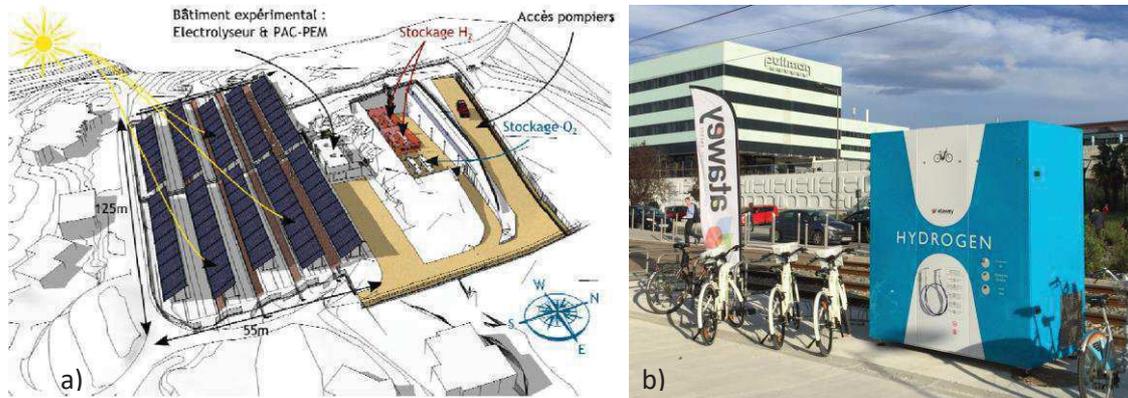


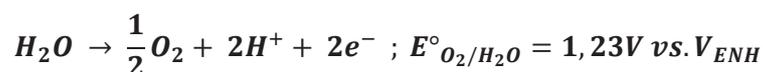
Figure 11: a) Schéma explicatif de la Plateforme Hydrogène renouvelable du projet Myrte (Areva, source : Enerzine.com) ; b) Station de remplissage pour vélos à hydrogène (Atawey)

Partie C: L'électrolyse PEM

Notre travail de thèse concerne de manière plus spécifique l'électrolyse de l'eau PEM, que nous allons nous attacher à présenter en détails dans cette partie. Cette technique est prometteuse en termes de performances et de potentiel d'amélioration, mais les problématiques de coûts restent importantes. Malgré des atouts indéniables tels qu'une grande compacité et une grande pureté des gaz produits, une production sous pression, peu de maintenance et une flexibilité à l'épreuve de l'intermittence des EnR, les coûts initiaux des différents composants (plaques bipolaires et collecteurs, membrane, voire catalyseurs) sont pour le moment prohibitifs pour un déploiement immédiat à grande échelle sans une forte implication des acteurs publics (voir éléments de coûts plus bas).

I. Description générale

Une cellule élémentaire d'électrolyse de l'eau PEM comporte plusieurs éléments (cf. Figure 12). Le composant central, l'Assemblage-Membrane-Electrode (AME), est, comme son nom l'indique, constitué de deux couches actives de part et d'autre de l'électrolyte polymère. La membrane joue le rôle d'électrolyte conducteur de protons, de séparateur électronique, et de séparateur des gaz. Les couches catalytiques sont le siège des réactions d'oxydo-réduction. L'électrode positive, l'anode, est le lieu d'oxydation de l'eau en oxygène et protons, suivant la demi-réaction suivante (à pH = 0) :



Eq 5

L'électrode négative, la cathode, est le lieu de la recombinaison des protons ayant migrés à travers la membrane sous l'effet du champ électrique (à pH = 0) :



Eq 6

En faisant la somme des deux demi-réactions, on retrouve bien l'équation (Eq. 2) de la réaction totale.

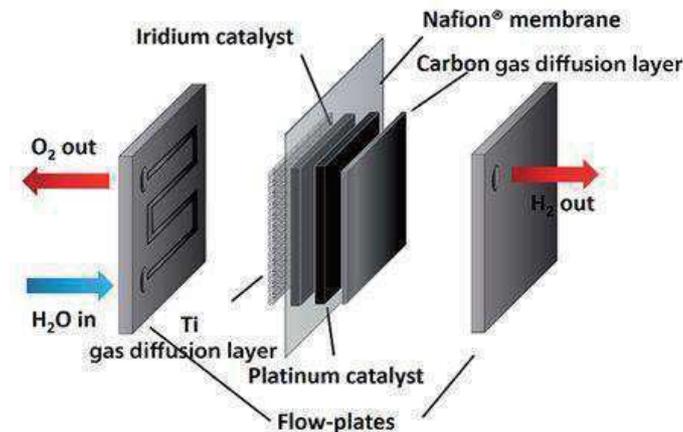


Figure 12: Schéma d'un assemblage d'électrolyse PEM (source : <http://www.greencarcongress.com/2014/07/20140705-cronin.html>)

De chaque côté des couches actives sont placées les couches de transport poreuses (PTL), permettant le contact électrique ainsi que l'approvisionnement en réactifs et l'évacuation des produits. Le tout étant complété (non représenté) par les collecteurs de courant puis assemblé sous contrainte grâce à des plaques terminales reliées par des tirants transversaux, isolés électriquement. Chaque élément de l'assemblage possède ses caractéristiques et problématiques propres. Nous en parlerons en détails plus bas et verrons que chacun d'eux joue un rôle particulier dans la distribution des lignes de courant, et nécessite une optimisation.

La puissance d'électrolyse en Watt est définie par :

$$P = U_{cell} \times I$$

où I est le courant en A et U_{cell} la tension d'électrolyse de la cellule en V.

Le débit molaire d'hydrogène est donné par la loi de Faraday :

$$\Delta n = \frac{I}{n_e \cdot F}$$

où F est la constante de Faraday ($F=96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) et n_e le nombre d'électrons échangés lors de la réaction (ici $n_e=2$), on accède à la quantité d'hydrogène produit en $\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$:

$$\Delta n_{H_2} = \frac{I \times 3600 \times V_m}{2F}$$

Avec V_m le volume molaire dans les conditions d'électrolyse.

La consommation électrique spécifique nécessaire à la production d'hydrogène (en $\text{kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$) est alors donnée par :

$$\varphi = \frac{P}{\Delta n_{H_2}} = \frac{2F \times U_{cell}}{3600 \times V_m}$$

II. Constituants d'un électrolyseur PEM, rôle et problématique

1. Assemblage Membrane-Electrode

1.1. Membrane

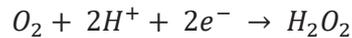
1.1. a) Caractéristiques

Une cellule d'électrolyse de type PEM comprend tout d'abord une membrane échangeuse de protons, de 150-200µm d'épaisseur environ. Il s'agit d'un matériau perfluorosulfoné (PFSA)⁶³ comprenant un squelette hydrophobe de type poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées terminées par des groupements acide sulfonique SO₃H. Les atomes de fluor électro-attracteurs permettent la déprotonation complète des SO₃H ce qui permet une conductivité ionique sélective par migration des ions H⁺, « sautant » de groupe en groupe SO₃H à travers la membrane sous l'effet du champ électrique. Les principaux matériaux membranaires disponibles commercialement sont appelés Nafion[®] (développés et brevetés par la société américaine DuPont de Nemours dans les années 60), et dans une moindre mesure Aquivion[®] (matériaux également perfluorosulfonés mais comportant des chaînes pendantes plus courtes que le Nafion[®]). Il est à noter cependant que plusieurs fabricants d'AME (Greenery (ex-SolviCore), Johnson Matthey,...), de spécialistes des textiles (Gore⁶⁴, ...) ou des polymères (Fumatech, ...), se mettent à l'étude de nouvelles structures de membranes propres, pour des raisons de coûts évidentes (environ 1500\$/m² pour du Nafion[®] N117 d'épaisseur 180µm), en plus des laboratoires^{46,65} ou grands instituts de recherche⁶⁶. Cependant, la recherche se heurte la plupart du temps à l'optimisation du triptyque conductivité/résistance mécanique et thermique/perméabilité H⁺, en ajoutant les problèmes de vieillissement, auquel il est difficile d'apporter une solution unique⁶⁷. Les performances actuelles d'un Nafion[®] N117 ou N115 sont cependant bonnes, leur principale limitation en fonctionnement étant la résistance à la dégradation et leur affinement par attaque chimique. Ce phénomène est connu pour être un des principaux facteurs limitant dans l'utilisation des électrolyseurs PEM dans la durée⁶⁸⁻⁷⁰, et source de vieillissement prématuré, a fortiori lors de l'utilisation en cyclage de puissance (comme cela est souhaitable pour le stockage EnR⁷¹). Néanmoins, le Nafion[®] possédant une valeur de perméation de l'hydrogène non-nulle, une membrane trop fine permet une diffusion (ou perméation, ou « cross-over ») de l'hydrogène produit coté cathode vers l'anode, et conduit à des mélanges avec l'oxygène non souhaitables (le phénomène est accentué lors d'un fonctionnement en différentiel de pression). Pour ces deux raisons, une épaisseur conséquente et minimale de membrane est nécessaire, contrairement aux piles à combustible où l'on cherche à l'affiner au maximum⁷². Actuellement, pour résoudre une partie de ces problèmes, une grande tendance se dégage. Elle consiste à ajouter un renfort mécanique (PEEK ou PTFE) entre deux couches de membranes plus fines, assemblé par pressage à chaud, créant ainsi une membrane 3 couches plus fine, beaucoup plus robuste et stable thermiquement et chimiquement⁷³. Sood *et al.* sont allés encore plus loin récemment en proposant le remplacement du renfort polymère par le dépôt d'un matériau adapté par électrospinning directement sur les deux membranes à assembler⁷⁴ par la suite, créant ainsi une micro-couche au sein de la membrane. Dans une utilisation en conditions réelles, la variabilité des conditions locales (compression, courant, température, ...) génère des contraintes différentes sur la membrane et amène des comportements différents ; l'étude de ces variations et leurs conséquences forme l'un des principaux axes de cette thèse.

1.1. b) Dégradation de la membrane

Le principal mécanisme de dégradation de la membrane est l'attaque chimique résultant de la formation de radicaux libres OH^\bullet . La perméation d' O_2 de l'anode vers la cathode (au même titre que la perméation d'hydrogène, mais dans des proportions bien moindres) conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par recombinaison électrochimique⁶⁸, selon la réaction

Eq 7 :



Eq 7

Ce peroxyde se dissocie ensuite en radicaux OH^\bullet selon plusieurs mécanismes et ces radicaux viennent attaquer les groupements fluorés de la membrane. Ceux-ci sont ainsi libérés de la structure porteuse et se retrouvent dans les eaux de la cathode. Certains de ces mécanismes sont très largement catalysés par des cations métalliques polluants présents dans l'eau d'alimentation (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Na^+) et provenant de la tuyauterie du système. Une mesure de la quantité de fluor dans les eaux de sortie de la cathode (de l'ordre de 1 à 2 $\mu\text{g}/\text{h}/\text{cm}^2$) permet donc de remonter au taux de dégradation de la membrane, généralement autour de 20nm/h⁷⁵. Cet amincissement a pour conséquences directes d'une part l'augmentation de la perméation d'oxygène, ce qui accentue continûment ce phénomène, et d'autre part une augmentation de la perméation d'hydrogène vers l'anode qui elle est limitante du fonctionnement et peut conduire à un arrêt de fonctionnement pour raisons de sécurité une fois la valeur seuil de LIE atteinte.

1.2. Electrodes

Deux couches catalytiques aptes à catalyser les réactions mises en jeu sont déposées de part et d'autre de la membrane. Leur microstructure doit posséder plusieurs propriétés, explicitées ci-après, entre lesquelles le meilleur compromis possible doit être trouvé :

- Une activité catalytique adaptée à l'espèce réactive et son environnement ;
- Une bonne stabilité dans un environnement acide, oxydant ou réducteur, et sous forts potentiels ;
- Des conductivités électronique et ionique satisfaisantes ;
- Une porosité et distribution de taille de pores suffisante ;
- Une préparation et mise en forme aisée sur le support considéré ;
- Un moindre coût de fabrication.

Les réactions et conditions d'opération étant différentes pour chacune des électrodes, le catalyseur employé est lui aussi différent afin de satisfaire au mieux à ces exigences parfois contradictoires. La contribution de chaque électrode à la performance globale, mesurée à l'aide d'une électrode de référence, est explicitée sur la Figure 13.

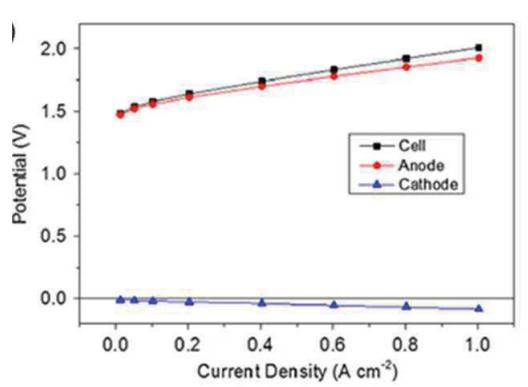


Figure 13: Courbe de polarisation anodique, cathodique, et globale d'un AME d'électrolyse³⁶, à 60°C.

1.2. a) Aspects cinétiques

Les réactions aux électrodes et à l'interface avec l'électrolyte sont régies par la loi de Butler-Volmer:

$$j_i = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha_i n F \eta_i}{RT}}$$

Eq 8

avec j_i la densité de courant et j_0 la densité de courant d'échange en A/m², α_i le coefficient de transfert de charges de l'électrode, n le nombre d'électrons de la réaction, F la constante de Faraday, et η_i la surtension d'activation à l'interface en V, R la constante des gaz parfaits et T la température en K.

La surtension d'activation η dépend du catalyseur employé, de sa mise en forme, mais aussi de paramètres extérieurs comme la température. Elle correspond à une limitation cinétique et requiert de l'énergie supplémentaire pour activer le site réactionnel. Elle est prédominante à faible densité de courant, et participe de fait à la tension minimale à appliquer pour débiter la réaction d'électrolyse (Figure 14). Les valeurs de surtension sont bien plus élevées pour la réaction d'OER que pour celle d'HER (environ 100mV pour OER, <10mV pour HER), ce qui contribue à rendre l'électrode à oxygène cinétiquement limitante. La mise en série des deux électrodes se traduit par l'extension de la loi de Butler-Volmer (

Eq 8) qui s'écrit alors en prenant en compte les contributions anodiques et cathodiques :

$$j = j_0 \cdot (e^{\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}} - e^{\frac{\alpha_c n F \eta_c}{RT}})$$

Eq 9

A plus forte densité de courant, les surtensions de transferts de charge deviennent progressivement négligeables, et les performances d'ensemble deviennent alors limitées par les pertes ohmiques (membrane, composants métalliques et interfaces non-électrochimiques).

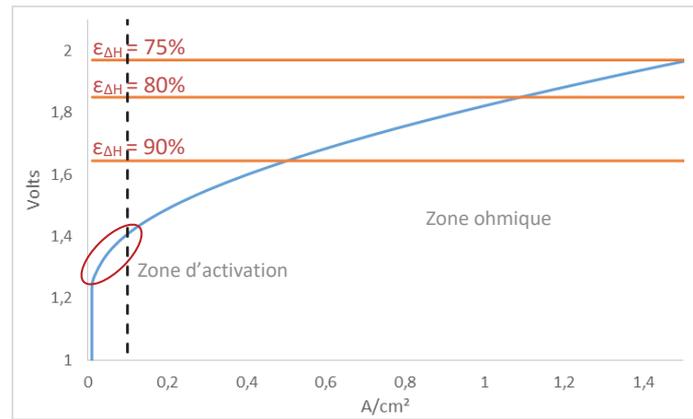


Figure 14: Courbe de polarisation typique d'une cellule d'électrolyse PEM, et rendements associés.

1.2. b) Electrode positive

Du côté anodique où sont présents eau et oxygène, les hauts potentiels utilisés pour l'oxydation de l'eau posent certains problèmes et de nombreuses recherches sont en cours pour améliorer les propriétés catalytiques de cette couche. En effet, la tension thermodynamique d'oxydation de l'eau (+1,23V à pH = 0), n'est pas celle à laquelle on peut réellement décomposer la molécule. Il est nécessaire de prendre en compte les surtensions d'activation du catalyseur, dépendantes de sa nature, de sa mise en forme, de la température, etc. En général, le courant commence à devenir significatif à partir de 1,4V, et les différentes contributions ohmiques et surtensions peuvent faire monter cette tension jusqu'à 2V à forte densité de courant, valeur limite au-delà de laquelle on considère que les phénomènes de dégradation deviennent trop importants pour assurer un fonctionnement pérenne. L'électrode doit ainsi principalement résister à un environnement acide, à des forts potentiels (>2V), dans la durée ; en ce qui concerne la mise en forme, elle doit aussi posséder une porosité optimisée permettant une bonne accessibilité de l'eau aux sites réactionnels ainsi qu'une bonne évacuation des bulles d'oxygène gazeux produit, ainsi qu'un bon pouvoir répartiteur tant électrique que ionique dans le plan afin de ne pas privilégier constamment les mêmes sites réactionnels au risque de les dégrader prématurément.

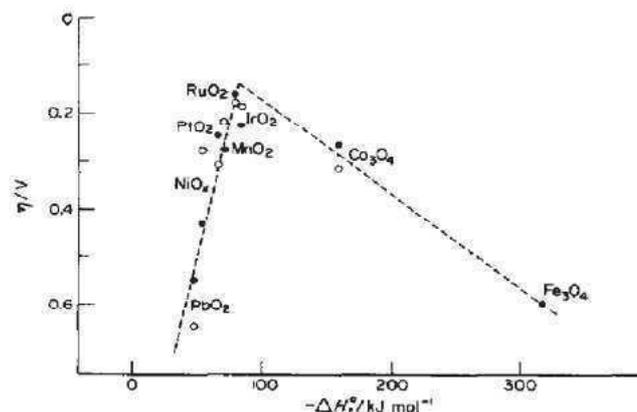


Figure 15: Activité électro catalytique de différents oxydes métalliques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène en fonction de l'enthalpie de transition⁷⁶.

Dans l'état de l'art, le dioxyde d'iridium IrO_2 est employé comme catalyseur anodique, du fait de ses bonnes propriétés vis-à-vis des hauts potentiels et malgré des performances électrochimiques non idéales. Son activité propre est par exemple moindre que celle des oxydes de ruthénium, comme indiqué sur la Figure 15, mais l'oxydation/dissolution irréversible de ceux-ci à des potentiels supérieurs à 1,2V est rédhibitoire. De même, sa conductivité électrique n'est pas très bonne car il s'agit d'un d'oxyde, ce qui nécessite des chargements importants. C'est pour cette raison que certaines recherches se tournent vers le développement de supports de catalyseur adaptés, afin

d'augmenter cette conductivité électrique, comme le titane ou de dioxyde d'étain⁷⁷⁻⁸⁰. Ceci permet par la même occasion de réduire les chargements en Iridium et donc les coûts liés à l'utilisation de cette matière première particulièrement coûteuse et en quantité très limitée sur la planète⁸¹. Cet aspect est aussi largement pris en compte dans la perspective d'un large déploiement d'électrolyseur PEM ; ainsi la réduction du chargement en iridium⁸² dans un premier temps (jusqu'à l'ordre de $2\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), puis son remplacement par des catalyseurs non nobles, type organométalliques^{83,84}, est une voie de recherche importante, mais avec une visée un peu plus lointaine, et avec encore des problématiques de stabilité⁸⁵. Par ailleurs, la dégradation du catalyseur est établie mais les mécanismes restent mal connus, et n'est pas à elle-seule limitante. On sait que l'oxyde se développe et produit des états d'oxydation supérieurs (visibles via une méthode de caractérisation globale), aux propriétés proches⁸⁶ et qui n'affectent donc pas les performances globales. Une manière simple et empirique de contourner ce problème consiste à surcharger largement les électrodes initiales, d'un facteur 2 environ, pour être certain de leur durée de vie ; mais dans ce cas, on en revient à la problématique de coût, d'où la nécessité de mieux connaître le type de vieillissement, sa cinétique, ses conditions, afin d'optimiser au mieux le dépôt de catalyseur. Ce point sera l'un des objectifs de ce travail.

1.2. c) Electrode négative

Côté hydrogène, le catalyseur employé classiquement pour la réduction des protons en hydrogène moléculaire est constitué de particules de platine (Figure 16), soit « black » c'est-à-dire auto-supportées, soit déposées sur un support carboné à haute surface spécifique ($250\text{m}^2/\text{g}$ pour les poudre de carbone Vulcan XC72 que nous avons utilisées). Son fonctionnement et ses propriétés sont connus du fait de sa large utilisation depuis des décennies dans les piles à combustible PEM, et les propriétés en mode électrolyse sont sensiblement identiques à celles obtenues en mode pile, et celles décrites plus haut pour l'anode. L'activité du platine vis-à-vis de la réduction protonique étant bien plus importante que celle de l'iridium avec l'eau, il n'est donc pas nécessaire de charger autant la couche catalytique cathodique que la couche anodique, bien que les teneurs utilisées (typiquement $<1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) soient largement plus élevées que celles utilisées en pile à combustible du fait de la présence en large excès d'eau liquide (apportée par électro-osmose) qui bloque une partie des sites actifs.

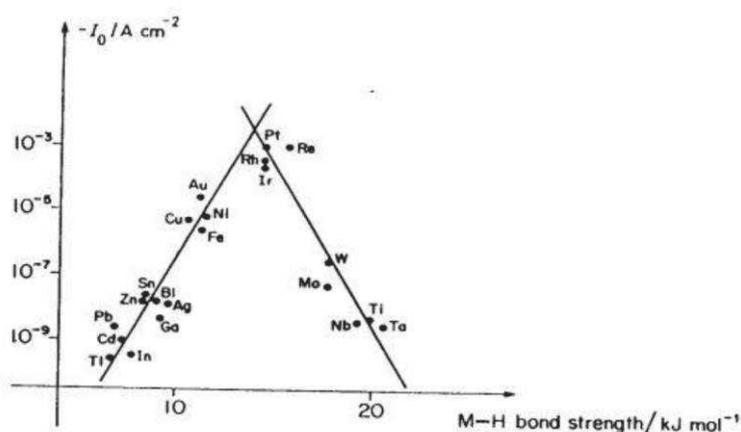


Figure 16: Densité de courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène sur plusieurs métaux en fonction de la force de liaison métal-hydrogène⁸⁷.

Dans le cas de la cathode, les surtensions négatives associées au platine pour la réduction du proton en hydrogène moléculaire sont très faibles, ce qui traduit la cinétique très rapide, et ne viennent que très peu influencer la tension globale d'électrolyse. Cependant, du fait de cette faible valeur, on suppose que la ré-homogénéisation des lignes de courant au sein de cette couche catalytique (de très faible épaisseur) est relativement limitée et donc que les hétérogénéités de

distribution des lignes de courant dues aux contacts ponctuels avec les grains du poreux seraient plus prononcées dans la couche active cathodique. Ce point peut aussi expliquer le fait que l'on ait besoin de surcharger cette électrode puisqu'une partie des sites actifs potentiels ne seraient pas utilisés pour la réaction.

Les travaux de Rozain *et al.*³⁶ auxquels notre travail de thèse fait suite ont montré que les contributions liées à l'électrode cathodique, tant en terme de surtensions (cf. Figure 13), de résistance ohmique que de conductivité, sont négligeables par rapport à l'anode et donc que celle-ci est majoritairement responsable des différences de performances. Nous continuerons à nous appuyer sur cette hypothèse validée expérimentalement tout au long de notre travail. Nous nous en assurons en utilisant un fort chargement cathodique en platine (en moyenne $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$).

1.2. d) Dégradation des électrodes

Au vu des potentiels mis en jeu, l'anode est plus sujette à dégradation que la cathode opposée. Les conséquences majeures observées généralement après vieillissement sont une diminution de la surface électrochimiquement active (donc du nombre de sites catalytiques), une augmentation des surtensions et une diminution de la densité de courant d'échange. Ces variations mesurables sont le résultat de mécanismes de dégradation chimique ou électrochimique, mais aussi de changement de structure. Notamment, on observe régulièrement une augmentation de la taille des particules à la cathode et la formation d'agglomérats à l'anode^{88,89}. Ces changements de structure ont un effet sur la disponibilité des sites actifs, de moins en moins nombreux et accessibles, et se traduisent par une diminution de l'ECSA et du j_0 . Cependant, ce qui semble être le plus dégradant est la pollution par des particules métalliques, qui proviennent soit des cations métalliques présents dans l'eau utilisée soit de la dissolution des composants anodiques (des éléments de titane essentiellement). Ces cations, les mêmes que ceux mis en cause dans le paragraphe précédent, et les particules de Ti viennent se fixer sur les sites catalytiques et conduisent ainsi à une diminution de la surface active, une augmentation de la résistance de transfert de charge globale et de la résistance ohmique globale^{90,91}. Il est même possible d'en trouver à la cathode après migration à travers la membrane, ce qui produit les mêmes effets, dans des proportions moindres en raison de leur plus faible concentration, et avec des effets plus limités car se produisant à l'électrode cinétiquement non-limitante.

1.3. Couches de transport

1.3. a) Caractéristiques

Afin d'avoir un bon apport de réactifs (l'eau) et une bonne évacuation des produits (H_2 et O_2) aux sites réactionnels ainsi qu'un courant globalement distribué aux interfaces, il est indispensable d'intégrer ce qu'on appelle une « couche de transport ». Elle a pour rôle d'approvisionner les sites catalytiques à la fois en électricité et en réactifs et l'on comprend aisément que sa constitution ne peut être qu'un compromis entre ces deux aspects contraires. Ses propriétés se doivent d'être optimisées selon des aspects de design comme la géométrie, les espèces en présence et leur taille (porosité), les conditions nominales (débits, ...), ainsi que d'un point de vue performances comme la conductivité ou la résistance à la corrosion. La structure de ce composant a des conséquences drastiques sur les propriétés de l'ensemble s'il est par exemple mal dimensionné (limitation de la réaction par transport de masse) ou se corrode (augmentation de la résistance ohmique). Des nombreuses études de simulation, dont certaines menées au CEA, tentent de modéliser les échanges de fluides dans ces couches poreuses, en ayant pour but de proposer une géométrie idéale.

En électrolyse, du fait encore des forts potentiels, l'utilisation de couches de transport faites de tissés ou de fibres de carbone est proscrite à l'anode pour cause de corrosion rapide. De plus,

elles ne seraient pas adaptées à un fonctionnement en milieu liquide (épaisseur, porosité). De fait, ce sont des poreux de titane, faits de particules frittées (Figure 17), qui sont utilisés en grande majorité. Pour des raisons pratiques et de problématiques fluidiques similaires, ils sont souvent utilisés à la cathode lorsqu'elles ne sont pas remplacées par un empilement de Gas Diffusion Layers (GDLs) en fibres de carbone hydrophobes (principalement pour des raisons de coût). Ils possèdent une conductivité électrique acceptable ($2,34 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ⁹²), et leur géométrie (porosité, taille des grains, épaisseur) est facilement adaptable. Leur résistance à la corrosion n'est pas idéale en raison de la formation d'un oxyde, natif et initialement protecteur, mais qui se développe et devient de plus en plus isolant, autant à l'anode qu'à la cathode⁹³. Ce point devient problématique lorsque l'on envisage des durées de fonctionnement de plusieurs dizaines de milliers d'heures, et plusieurs études s'intéressent à la faisabilité et la viabilité d'un revêtement des poreux avec des coatings type or, platine ou niobium^{94,95}, qui néanmoins viendraient accroître le prix d'un composant déjà parmi les plus chers du système.

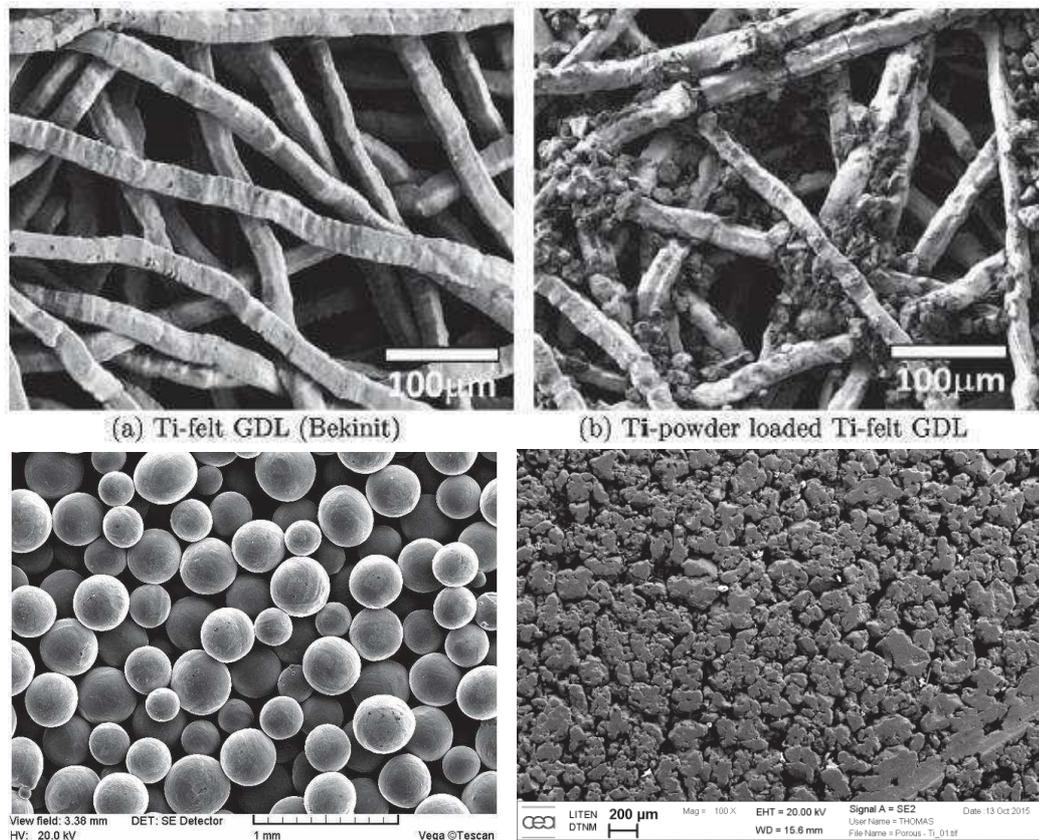


Figure 17: Image MEB de la surface de poreux de titane constitués a) d'un feutre de fibres de titane ; b) du même feutre chargé avec $300 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ de poudre de Titane⁹⁶ ; c) de billes de 2-3mm frittées⁹⁷ ; d) de particules de $200 \mu\text{m}$ frittées.

En plus de cet aspect électrique, le rôle fluide du poreux est d'égale importance. En effet, entre l'entrée et la sortie des fluides, il doit permettre une distribution homogène de l'eau sur toute la surface, et permettre l'évacuation des bulles de gaz produites de plus en plus nombreuses le long de l'écoulement. L'eau, sur la face arrière du poreux, est apportée à la couche catalytique sur la face avant grâce à la différence de pression appliquée à travers le poreux. De même, les gaz sont évacués par l'effet d'aspiration créé par l'écoulement de l'eau sur la face arrière. Les caractéristiques de l'écoulement diphasique et à contre-flux dans un milieu poreux et tortueux sont encore largement méconnues. Par exemple, on ne sait pas comment sont évacués les gaz produits (évacuation laminaire le long des parois des micro-canaux, mélange de micro-bulles, effet « chasse d'eau » lorsqu'on atteint une fraction limite, ...). Généralement, afin de créer un support à ce poreux et de générer une pré-distribution d'eau sur la surface, on place sur la face arrière au niveau de l'approvisionnement en eau, un empilement de grilles de titane qui forment en quelque sorte un

réseau de macro pores et un support mécanique au réseau de micro pores. Dans une perspective d'amélioration et de meilleure transition entre ces réseaux de pores et celui de la couche active, il devient de plus en plus fréquent d'intégrer un poreux contenant deux ou plusieurs porosités différentes en assemblant deux ou plusieurs couches différentes, créant ainsi un gradient de porosité et améliorant les transferts globaux de fluides.

1.3. a) Dégradation des couches de transport

La couche de transport poreuse en titane est certainement l'élément le plus problématique concernant la stabilité en vieillissement. En premier lieu, sous l'effet probable du potentiel élevé et de l'acidité du milieu, la couche native et protectrice d'oxyde se renforce et s'épaissit dans ces conditions oxydantes⁹⁸. Fait notable, la couleur de cette couche d'oxyde de titane varie avec son épaisseur et l'on peut *a posteriori* déterminer son épaisseur par simple mesure de sa réflectance optique. Au bout d'un certain temps, l'augmentation de la résistance ohmique de la cellule engendrée par la croissance de cette couche peu conductrice à l'interface avec la couche catalytique^{77,95} peut devenir trop importante ou en tout cas limitante vis-à-vis du fonctionnement global. En particulier, les fortes tensions résultantes peuvent encore accélérer sa dégradation. A noter que la couche de transport cathodique (le problème est le même dans le cas d'un poreux de titane) est aussi soumise à corrosion et l'on voit aussi nettement apparaître la même couche sur le collecteur cathodique. Les raisons de cette oxydation cathodique ne sont pas encore bien connues, mais l'on suppose qu'elle est possible lors des phases d'arrêt de l'électrolyseur⁹⁴. En outre, au bout de plusieurs milliers d'heures de vieillissement, la présence de particules de titane vraisemblablement issues de la dégradation de cette couche de transport a été reporté dans la littérature⁸⁸. Les effets sont présentés dans le paragraphe précédent 1.2. d).

1.4. Plaques bipolaires et collecteurs de courant

1.4. a) Caractéristiques

Enfin, il est nécessaire à un moment donné de fournir et distribuer la puissance électrique à l'électrolyseur. Pour ce faire, on utilise une plaque épaisse conductrice en titane (choisie pour des raisons de forts potentiels). Les points de contact où l'on vient brancher les câbles d'alimentation doivent posséder une section suffisamment grande pour faire passer une quantité de courant très importante (plusieurs centaines d'ampères selon la surface des électrodes) sans surchauffer.

Dans le cas d'un empilement de cellules (cf. détail ci-après), il est nécessaire d'ajouter des composants supplémentaires entre les différents AME, qui eux aussi doivent être en titane, toujours pour la même raison des potentiels imposés. Il est aussi indispensable que ces éléments soient rigides pour supporter et transférer la contrainte mécanique d'assemblage, et étanches à l'eau.

1.4. b) Dégradations

Ces composants étant principalement de la même nature que les couches de transport, c'est-à-dire en titane, et exposés aux mêmes conditions environnementales, les mêmes processus de dégradation se produisent. A savoir une oxydation de la surface du collecteur, anodique ou cathodique, et la dégradation du contact électrique à l'interface collecteur/couche de transport, qui vient là-aussi augmenter la résistance ohmique de la cellule ; et dans une moindre mesure (car les concentrations de polluants sont plus faibles à cette distance de la membrane) la dissolution de particules de Ti.

2. Assemblage cellule ou stack

L'assemblage correct des composants pour former une cellule d'électrolyse fonctionnant de manière idéale est un pré-requis indispensable. Il s'agit d'un problème d'ingénierie qui introduit de vraies problématiques de mise en œuvre, de matériaux, et est parfois source de mauvaises surprises lors de la mise en pratique.

Il existe deux grandes méthodes pour tester les performances électrochimiques des AME, que l'on appelle mono-cellule ou empilement.

2.1. Mono-cellule

L'assemblage en mono-cellule est utilisé principalement pour des phases de test de composants (catalyseurs, AME, poreux, protocole de test, ...) souvent en performances pures afin de valider leurs propriétés. Il s'agit du montage d'un seul AME, avec les constituants précédemment cités, et mis sous contrainte via l'ensemble de plaques terminales et de tirants (cf. Figure 18). Le processus d'assemblage classiquement utilisé consiste à empiler les composants à la main suivant un gabarit ou guide, puis de serrer les boulons selon un couple prédéterminé (par exemple à 8 N.m). Afin d'obtenir une bonne étanchéité lors de la mise en eau et lors du fonctionnement sous pression, un travail important est nécessaire sur les joints employés (choix du matériau, épaisseur, découpe, mise en forme, ...). Ils doivent eux aussi répondre à des spécifications importantes comme la tolérance à l'acidité du milieu, à la température, à la déformation sous contrainte, et rester stables dans le temps.

Généralement, les cellules de test utilisées en laboratoire ont des surfaces actives de quelques jusqu'à une centaine de centimètres carrés, selon ce que l'on souhaite tester et le degré de maturité du procédé de mise en forme du catalyseur et de l'AME. Au laboratoire, nous avons utilisé des cellules de 5cm² et 25cm² développées en interne, robustes et largement caractérisées avec le recul. Dans une optique de montée en puissance et de validation des AME susceptibles d'être utilisés en stack, les industriels souhaitent souvent tester ces AME grandes surfaces en condition de fonctionnement mais sans être obligés de monter un stack complet. Ils peuvent donc être testés dans une mono cellule dédiée, qui peut donc faire plusieurs centaines de centimètres carrés. C'est une de ces cellules que nous étudierons principalement, afin de mettre en évidence les problématiques liées aux grandes surfaces, qui sont le but de nos travaux.

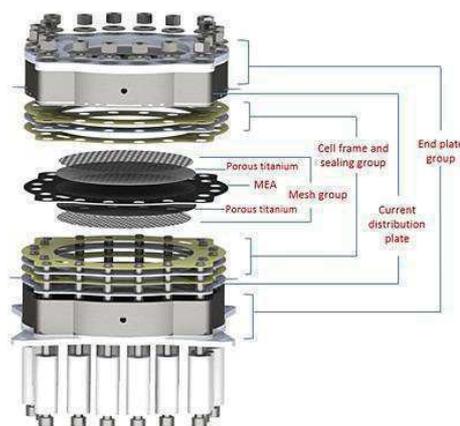


Figure 18: Visualisation et Assemblage des différents composants d'un électrolyseur PEM en mono-cellule.

Détail important s'il en est, sur la forme ronde des AME d'électrolyse : elle est due au fait que la production d'hydrogène sous pression nécessite une robustesse d'assemblage qu'un design rectangulaire ne peut permettre en raison des fragilités des angles. En outre, l'écoulement linéaire d'eau liquide est plus facile dans cette configuration qu'avec un design rectangulaire où les pertes de charge dans les angles sont importantes. Néanmoins, au vu des pertes importantes de matière

première dans cette configuration, nombre d'industriels s'attaquent au développement de stack à l'échelle du MW en optant pour des configurations rectangulaires.

2.2. Stack

Dans une logique de performances et d'augmentation de la production de d'hydrogène, il est logique d'associer plusieurs AME entre elles au sein du même système en vue d'augmenter significativement les rendements globaux, la compacité, et la facilité d'utilisation du système, et de diminuer significativement les coûts associés. L'empilement de cellules élémentaires en série est habituellement appelé « stack », du mot anglais signifiant empilement (cf. Figure 19). L'approche la plus répandue consiste à associer les éléments unitaires électriques (en série) et les éléments unitaires fluidiques (en parallèle) de la cellule (AME, grilles/poreux, collecteurs de courant). Autrement dit, le même courant parcourt l'ensemble des cellules unitaires, leurs tensions s'additionnent, et chacune est alimentée en même temps que ses voisines par un canal distributeur (de même pour l'évacuation des produits). De ce fait, on maximise l'utilisation des éléments fluidiques, et l'on augmente significativement la densité de puissance, ce qui rend l'électrolyseur très compact.



Figure 19: Stack d'électrolyse PEM

Dans le cas d'un stack de n_{cell} cellules, la puissance totale d'électrolyse devient :

Eq 10

$$P = U_{cell} \times I \times n_{cell}$$

D'où finalement une consommation électrique spécifique pour le stack:

Eq 11

$$\varphi = \frac{2F \times U_{cell} \times n_{cell}}{3600 \times V_m}$$

A titre d'exemple, le stack issu du projet européen GenHyPEM (2005-2008, FCH-JU) que nous avons utilisé pour faire des mesures comporte 12 cellules de 250cm². Au courant nominal de 1A/cm², soit 2V par cellule, le stack est donc polarisé sous 24V de tension continue ce qui nécessite une puissance électrique de 6kW (Eq 10). Chaque cellule produit 0,1 Nm³H₂.h⁻¹ à 1A/cm², soit une production totale de 1,2 Nm³H₂.h⁻¹. D'où une consommation spécifique du stack de 5kWh/Nm³H₂ (Eq 11).

Concrètement, les cellules unitaires sont empilées les unes sur les autres, soit automatiquement soit manuellement en suivant des guides précis, et l'ensemble entre les 2 plaques terminales est serré sous presse. L'assemblage d'un stack n'est pas anodin tant les tolérances sur l'alignement, l'étanchéité, la compression sont importantes. En effet, chaque joint, renfort mécanique ou plaque bipolaire doit être parfaitement dimensionné et ajusté, tout en étant conçu le plus fin possible afin de gagner en compacité. De même, la mécanique de stack, unique à chaque géométrie et matériaux, a besoin d'être étudiée et comprise, *a minima* par simulation, dans le but de garantir 1) une compression la plus homogène possible sur toute la surface active, 2) une gestion suffisante de la thermique (évacuation de la chaleur produite), et 3) une gestion fluïdique irréprochable. Malgré tout, nombre de facteurs, que l'on détaillera ci-après, porteront nécessairement le système physique final à un niveau plus ou moins avancé d'imperfection. Imperfections qui se manifesteront par des performances dégradées par rapport à ce qui était théoriquement possible d'obtenir, par un vieillissement prématuré, ou en cas de défaut sévère, par une rupture.

La Figure 20 montre la répartition des coûts par composant pour un stack d'électrolyse PEM. On constate que le poste principal est de loin le poreux de titane à l'anode, puis l'AME, qui représentent à eux deux les 2/3 du coût total. On reconnaît donc l'importance de l'optimisation des catalyseurs, l'amincissement des membranes ; les gains potentiels sur le poreux étant limités.

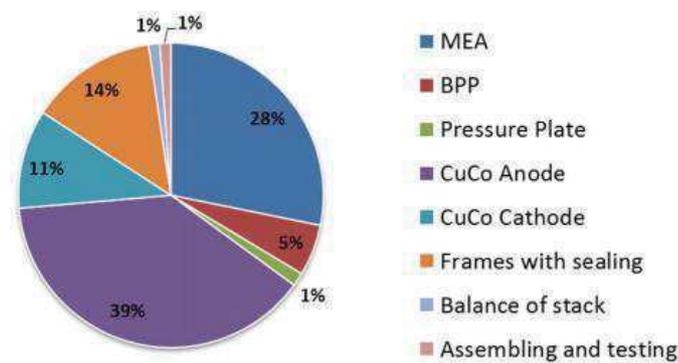


Figure 20: Coûts spécifiques pour un stack PEM⁹⁹

III. Positionnement et Objectifs de l'étude

1. Contexte

Les diverses études de déploiement⁵⁹, comme en témoignent aussi le nombre grandissant de projets impliquant des électrolyseurs PEM (Figure 21), montrent à quel point il est capital d'augmenter significativement la puissance des électrolyseurs, autrement dit leur taux de production d'hydrogène, associé bien évidemment à la notion de rendement. Cette dernière est certes liée à la technologie pure, optimisable par l'utilisation de nouveaux catalyseurs ou un amincissement significatif des membranes, mais les gains de rendements sur les périphériques du système sont aussi et toujours améliorables : de fait les gains accessibles se concentrent principalement vers les pertes de conversions électriques et de compression qui peuvent être encore significativement atténuées. Ces dernières peuvent être largement réduites, voire évitées, dans le cas d'une production directement sous haute pression dans l'électrolyseur : des stacks en développement fonctionnant à

350bars sont actuellement proches de la commercialisation¹⁰⁰. L'augmentation de la température, mieux contrôlée, serait finalement le meilleur moyen d'accroître le rendement de conversion pur (gain de 5% en passant de 60°C à 80°C¹⁰¹), mais impose d'autres contraintes importantes au niveau du système.

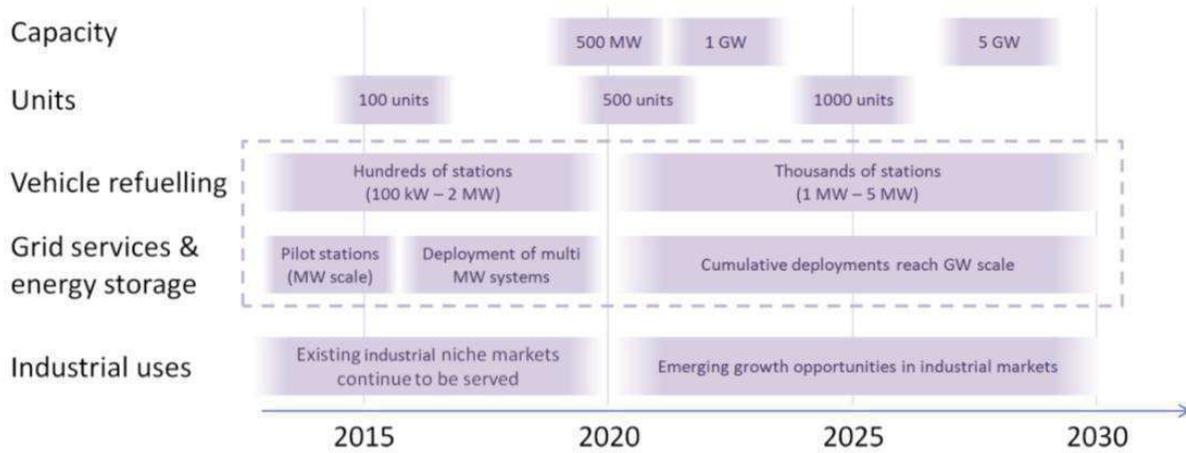


Figure 21: Perspectives de déploiement d'unités d'électrolyse en Europe suivant les secteurs.

Cette augmentation de puissance, plus exactement de densité de puissance, est possible en jouant sur deux leviers principaux ; le premier est la densité de courant (pour des électrodes identiques), et le second la taille des électrodes (à densité de courant constante). Dans les deux cas, la quantité d'électricité totale fournie est plus grande ainsi que la quantité d'hydrogène produit. De plus, cette évolution devient encore plus intéressante si l'on regarde le prix de revient. Effectivement, le CAPEX, rapporté au kgH₂ produit, sera largement diminué pour un produit plus compact et plus performant ; la quantité d'électricité spécifique consommée étant elle sensiblement identique (à l'amélioration espérée de l'efficacité près), la variabilité sur l'OPEX reste faible. Il est ainsi utile de savoir que le prix de l'électricité est quasiment l'élément le plus déterminant dans le coût de production lissé, moins dépendant du CAPEX finalement (bien que conséquent lorsque l'on parle de systèmes >100MW), et peut représenter une large part du coût total pour une utilisation supérieure à 50% du temps (Figure 22). Ainsi, la plupart des études sur la rentabilité des électrolyseurs PEM doivent prendre en compte des hypothèses très étayées sur l'évolution des prix de l'électricité.

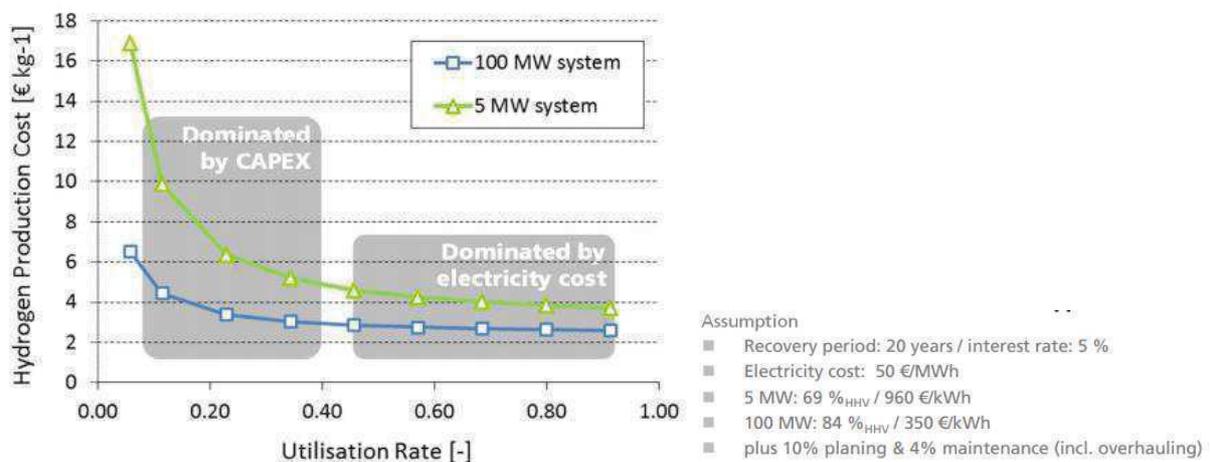


Figure 22: Evolution des coûts de production entre CAPEX et OPEX suivant le taux d'utilisation.⁹⁹

Nous nous intéresserons donc ici essentiellement à l'augmentation de la surface des AME, puisqu'elle concentre un certain nombre d'incertitudes à différents niveaux, abordés par la suite. L'augmentation de la densité de courant relève principalement de la quantité de catalyseur et de la robustesse du dépôt, bien que certains aspects d'ingénierie « système » soient à prendre en considération (gestion thermique et fluide, attention portée à la perméation,...)

2. Propriétés inhérentes aux grandes surfaces

L'agrandissement de la taille des AME nécessaire pour atteindre les puissances visées (autrement que la multiplication de stacks plus petits, solution à court-terme moins performante et plus chère) conduit à de nouvelles problématiques à tous les niveaux ; leur point commun majoritaire étant la présence d'un électrolyte solide, ne laissant pas la place au moindre défaut (au contraire de l'électrolyse alcaline en milieu liquide, où l'on a rapidement dépassé et généralisé des surfaces supérieures à 1m²).

2.1. Difficultés et contraintes de conception/fabrication

La fabrication des composants puis des AME, comme toute fabrication, n'est pas parfaite et est la première source de défauts. Parmi les difficultés de fabrication, atteindre une homogénéité parfaite en épaisseur totale sur toute la surface après assemblage des constituants élémentaires (membrane, couches catalytiques et poreux) est important. En effet, que ce soit la membrane elle-même ou les poreux de titane, et dans une moindre mesure les dépôts de couche catalytique, une épaisseur et des propriétés identiques est certes toujours possible mais à un certain prix, et l'on verra que les défauts mécaniques se manifestent rapidement. La qualité de la couche catalytique est aussi fonction du procédé de fabrication utilisé.

A beaucoup plus petite échelle, lorsque l'on s'interroge sur le double rôle du poreux de titane, amener/évacuer les réactifs/produits, et distribuer le courant sur la surface de l'électrode, il est évident de penser que ces deux fonctionnalités sont en opposition de fait et donc soumises au résultat d'un compromis sur la porosité (fraction volumique de vide, taille de grains). La conséquence intrinsèque est que les courants et les réactifs ne peuvent pas être distribués de manière totalement uniformes à la surface de l'électrode, mais via des « canaux ». En particulier, le courant est distribué par des contacts électriques ponctuels (cf. Figure 23), et crée donc une répartition de courant discrétisée sur la surface extérieure de la couche catalytique. Cette couche conductrice électrique permet dans une certaine mesure de ré-homogénéiser les lignes de courant dans l'épaisseur via les surtensions de réaction locales.

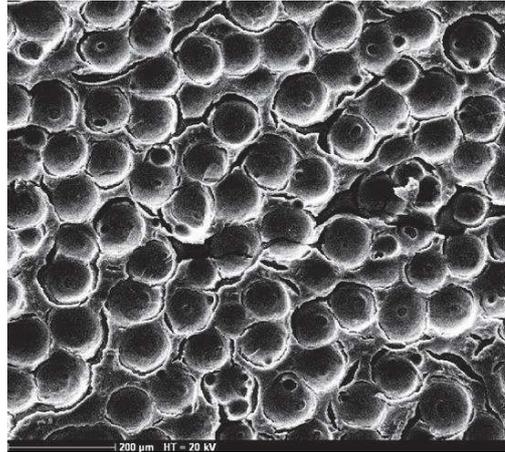


Figure 23: Image MEB de la surface de la couche active anodique d'un électrolyseur PEM après fonctionnement avec Figure 17-c ¹⁰²

2.2. Difficultés et contraintes d'assemblage

Comme expliqué brièvement plus haut, l'assemblage des composants de cellule est une étape clé souvent moins optimisée que les autres et source de la plupart des hétérogénéités rencontrées. Là aussi, les tolérances de fabrication des joints et des plaques bipolaires revêtent une importance capitale. Et il est beaucoup plus exigeant que ce que l'on s'imagine de fabriquer des joints de silicone souple en extrusion sur plusieurs dizaines de centimètres selon une épaisseur fixe avec une précision de quelques microns. A titre d'illustration, la tolérance possible pour le fournisseur sur des joints de 20cm de diamètre et 200µm d'épaisseur est de +/-20µm, les premiers échantillons variant de plus de 50µm. Il en va de même pour les plaques bipolaires et les cales, d'autant plus que la surface totale est grande. On peut penser que ces défauts se compensent les uns avec les autres lors de l'empilement, car la probabilité que plusieurs défauts identiques se succèdent exactement au même endroit est faible. Néanmoins, même si l'impact de ces déformations ponctuelles peut ne pas affecter l'intégrité du stack (étanchéité, contact électrique, ...) nous n'avons aucune idée quant à sa répercussion sur les performances.

2.3. Difficultés et contraintes de fonctionnement et design

Les dernières contraintes, et pas des moindres, sont liées au fonctionnement même, que l'on peut en partie atténuer par des effets de design. Il est indispensable de s'assurer d'une bonne homogénéité en température sur toute l'aire active, bien que thermostatée par l'apport d'eau en large excès, ainsi qu'une bonne répartition de l'eau, d'abord dans le plan. La mécanique des fluides autour de la distribution de l'eau et l'évacuation des gaz produits à travers les grilles, le poreux, et la couche catalytique est quelque chose de largement inconnu même si des travaux récents commencent à se pencher sur la question¹⁰³. Ainsi, il n'est pas certain que l'on ait une répartition homogène de l'eau sur toute la surface active, et un dégazage efficace.

3. Types d'hétérogénéités et corrélations

Ces contraintes, différentes par leur nature, peuvent chacune engendrer des hétérogénéités locales ou globales propres lors du fonctionnement de l'électrolyseur. Celles-ci vont souvent se manifester sous la forme d'hétérogénéités dans la distribution en courant. Ces hétérogénéités de répartition de courant n'ont à notre connaissance jamais été mises en évidence expérimentalement aussi clairement, et encore moins été étudiées dans leurs causes et conséquences. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes fixé cet objectif pour nos travaux.

3.1. Physico-chimique

Les contraintes de fabrication évoquées plus haut peuvent conduire, en plus ou moins grande proportion, à des inhomogénéités de fonctionnement. Ainsi, un dépôt de qualité moindre comportant des gradients locaux de catalyseurs (surcharge ou manque) ou des poreux non uniformes en porosité ou en épaisseur seront la cause de passages privilégiés de courant. Par exemple, il est possible qu'un procédé de type spray ait favorisé certains « motifs » lors des différents passages de la buse de pulvérisation de dépôts et que le chargement ne soit pas identique en tous points. Cela peut naturellement conduire à créer des passages préférentiels locaux du courant qui peuvent résulter en un sur-échauffement local plus ou moins prononcé donnant ensuite lieu à un gonflement différentiel de la membrane et en conséquence à des déformations mécaniques différentielles. Ce type de matériaux polymère est connu pour perdre sa rigidité mécanique au-delà de 110°C dans l'eau¹⁰⁴. Ces phénomènes peuvent aussi induire une dégradation accélérée du catalyseur si l'on suppose un vieillissement accéléré de ce dernier avec le passage de courants élevés. Ou à l'inverse l'existence de zones de déplétion de courant, où cette fois le catalyseur serait en proportion déficitaire et donc peu utile.

A l'échelle du catalyseur de la couche active, nous avons montré plus haut que le courant était approvisionné de manière hétérogène à la surface de la couche active, et que cette dernière peut jouer le rôle secondaire de répartiteur de courant dans son épaisseur via les chutes ohmiques liées aux surtensions locales de chaque site actif. Un des objectifs de notre thèse sera de montrer numériquement à quel point ces hétérogénéités affectent le fonctionnement, quel est le pouvoir répartiteur de la couche catalytique et quels en sont les paramètres influents (épaisseur, conductivité, surface active, porosité, ...).

3.2. Mécanique

Les contraintes d'assemblage ou les défauts de certains composants (principalement en épaisseur) résultent souvent en des contraintes mécaniques locales ou globales variables. Majoritairement, les défauts mécaniques se traduisent par une distribution déséquilibrée des forces de compression, qui elles favorisent, ou défavorisent, le passage du courant en modifiant la résistance de contact électrique locale. Un exemple illustratif serait une épaisseur de joint diamétralement variable. Ainsi, la contrainte de compression serait plus importante d'un côté que de l'autre et pourrait conduire à une distribution de courant déséquilibrée. Dans les faits, de telles inhomogénéités, tant qu'elles ne sont pas excessives, se compensent par le nombre d'empilements. Dans une mono cellule, cet ajustement par le nombre est impossible et les moindres défauts sont donc exacerbés. Il est donc intéressant, en se plaçant dans ce cas défavorable, d'étudier l'impact de ces hétérogénéités mécaniques sur la répartition de courant et de température. Il est même possible de les exagérer volontairement afin de se placer dans des cas extrêmes et de valider le fonctionnement. Dans le cas idéal, il semblerait que le champ de force de compression doive être parfaitement homogène en tous points de la surface active afin d'impacter le moins possible la répartition du courant. Mais ce postulat n'a à notre connaissance pas été validé expérimentalement, ce que nous nous proposerons de faire par la suite.

3.3. Fluidique

La géométrie des grilles et du poreux est un facteur primordial du fonctionnement optimal. Elle a un impact direct et notoire¹⁰⁵ sur les performances, notamment sur la limite supérieure de fonctionnement (limitation par transport de matière) qui fixe une densité de courant maximum au-delà de laquelle l'apport de réactifs ou l'évacuation des produits n'est pas assez rapide et vient

limiter la cinétique de la réaction et provoquer une augmentation brutale de la tension. Ainsi, les géométries ont été optimisées empiriquement au niveau du fonctionnement global, et l'on s'intéresse de plus en plus à la compréhension du fonctionnement local dans les pores via des simulations numériques sans parvenir toutefois à un modèle prédictif. En particulier, la répartition homogène en eau et sa bonne circulation au niveau de la couche catalytique, et donc après passage à travers le poreux grâce à un différentiel de pression, n'est pas complètement acquis. Par exemple, sur les parties périphériques où le chemin entre l'entrée et la sortie d'eau est le plus long et comporte le plus d'angles, donc avec une chute de pression plus importante, on constate, lors de la mise en eau, un remplissage plus tardif qu'au centre. Ce chemin plus long et la chute de pression associée indiquent également que le différentiel de pression à travers le poreux est localement plus faible que par exemple à une même hauteur située plus au centre de la zone active. Autrement dit, l'eau arriverait plus difficilement jusqu'à la couche catalytique, et cette zone serait plus rapidement sujette à une limitation par transport de masse, et donc limitée en courant avant la majeure partie de l'AME.

3.4. Thermique

En soi, le comportement thermique n'est pas une source d'hétérogénéités mais plutôt une conséquence des facteurs évoqués ci-avant, qui se manifeste sous cette forme. En effet, le réchauffement par effet Joule (car c'est quasiment toujours de cela dont il s'agit au final) vient généralement s'ajouter en plus des conséquences directes. Quelle que soit la cause du passage préférentiel du courant dans une zone, celui-ci peut conduire suivant son intensité à un échauffement local et donc modifier la thermique locale. On parle ici de l'échelle microscopique. Une des conséquences principales a été explicitée plus haut, à laquelle il serait judicieux de préciser que les échauffements de température ont tendance à favoriser la réaction en jeu par un abaissement de la tension thermodynamique locale, et toutes les réactions (y compris de dégradation) via l'accélération des cinétiques. Ces échauffements ont donc potentiellement un effet de cercle vicieux qu'il faut absolument limiter, en maintenant au mieux une température stable et homogène. A plus grande échelle, la taille du système fait que les effets sont plus facilement atténués et ré-homogénéisés par la circulation d'eau thermostatée. A noter que la réaction étant largement exothermique, l'eau qui circule sert aussi largement à contenir la température moyenne du système.

4. Objectifs et moyens

Les différents types d'hétérogénéités, leur cause et conséquences sur la distribution de courant et de température, sont au cœur de ce travail de thèse. Nous les avons abordés de deux façons. Une étude expérimentale conséquente réalisée à l'échelle macroscopique nous a permis de mettre en évidence les différents comportements et impacts globaux d'événement locaux (chapitre 4). Une étude numérique à une échelle plus réduite nous a permis de déterminer les effets liés aux interfaces et à la couche active (chapitre 3). L'ensemble est résumé sur une figure placée à la fin du Chapitre 2.

Après un chapitre d'introduction, de contextualisation du problème posé, et de présentation de l'électrolyse PEM, nous présentons dans un second chapitre les moyens mis en œuvre, expérimentaux et numériques, et nous discutons les choix effectués.

L'approche numérique, objet du 3^e chapitre, une fois le comportement macroscopique analysé et maîtrisé, consistera à approfondir ces observations plus en détails à échelle réduite à l'aide d'un modèle de simulation numérique de l'AME, focalisé sur les propriétés des interfaces et des couches actives. Ce modèle multiphysique sera basé sur les données et caractéristiques propres

de la cellule et des AME étudiés expérimentalement afin d'être le plus réaliste possible. Il aura pour but de fournir des informations sur les facteurs clé impactant la répartition de courant à l'échelle microscopique, et de déterminer une architecture de couche active et une interface avec le poreux de titane optimales.

Dans le chapitre 4, plusieurs étapes seront abordées, en commençant par une caractérisation de certaines hétérogénéités et leur impact sur la distribution de courant locale. Nous nous attarderons notamment sur la relation entre la distribution des forces de compression et la distribution de courant. Nous détaillerons ensuite les aspects liés à ces hétérogénéités et aux conditions opératoires sur les performances pures, puis finalement ce qui nous intéresse principalement, c'est-à-dire ces mêmes effets sur la durabilité. Pour parvenir à ces fins, notre premier objectif sera de mettre en place un outil de caractérisation dédié et capable de fournir des mesures de courant locale de manière non intrusive en restant le plus proche possible des conditions de fonctionnement normales. Cet outil sera amené à évoluer selon les besoins afin de fournir le plus d'informations locales possibles de façon non destructive.

Dans la continuité, nous proposerons dans le chapitre 5 des moyens d'atténuation ou de compensation de ces effets inhomogènes et les solutions mises en œuvre, tant d'un point de vue utilisateur (conditions opératoires, ...) que fabricant (optimisation d'AME, de design, ...) dans un but d'amélioration des performances ou de réduction des coûts. Nous présenterons également des résultats mesurés sur un stack validant les conclusions précédentes, ainsi qu'un système de purification anodique permettant de s'affranchir des problèmes de sécurité liés à la LIE de l'hydrogène dans l'oxygène tout en maximisant la distribution de courant.

Chapitre 2 : Développements expérimentaux et techniques de caractérisation

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| PARTIE A: FABRICATION D'AME | 41 |
| I. PREPARATION DU CATALYSEUR | 41 |
| 1. Préparation des encres | 41 |
| 1.1. Préparation des poudres | 41 |
| 1.2. Formulation | 41 |
| 2. Dépôt indirect : méthode « decal-transfer » | 42 |
| 3. Dépôt direct | 42 |
| II. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES ACTIVES..... | 43 |
| 1. Pulvérisation manuelle | 43 |
| 2. Pulvérisation automatique | 44 |
| 3. Sérigraphie..... | 44 |
| 4. Enduction..... | 45 |
| III. ASSEMBLAGE MEMBRANE-ELECTRODE | 46 |
| PARTIE B: MOYENS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 46 |
| I. MOYENS DE TEST | 46 |
| 1. Cellules de test..... | 46 |
| 1.1. Cellule 5cm ² | 46 |
| 1.2. Cellule 25cm ² | 46 |
| 1.3. Cellule 250cm ² | 46 |
| 2. Bancs de test..... | 47 |
| 2.1. Faible puissance..... | 47 |
| 2.2. Forte puissance | 48 |
| II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION | 49 |
| 1. Courbe de polarisation | 49 |
| 1.1. Intérêt de la technique | 49 |
| 1.2. Mise en œuvre..... | 50 |
| 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 50 |
| 2.1. Intérêt de la technique | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2. Mise en œuvre..... | 51 |
| 3. Voltampérométrie cyclique | 52 |
| 3.1. Intérêt de la technique et mise en œuvre | 52 |
| 3.2. Interprétation | 52 |
| 4. Tests de durabilité | 54 |
| 4.1. Intérêt de la technique | 54 |
| 4.2. Régime Stationnaire | 54 |
| 4.3. Régime Dynamique..... | 54 |
| 5. Distribution de la pression de compression | 55 |
| 5.1. Intérêt de la technique | 55 |
| 5.2. Mise en œuvre de la mesure | 55 |
| 5.3. Application à la cellule 250cm ² | 56 |
| 6. Distribution locale de courant et température..... | 57 |
| 6.1. Intérêt et originalité de la mesure | 57 |
| 6.1. a) Intérêt de la mesure..... | 57 |
| 6.1. b) Etat de l'art | 57 |
| 6.1. b) i) Segmentation complète..... | 57 |
| 6.1. b) ii) Segmentation partielle | 58 |
| 6.1. b) iii) Résistance de shunt | 58 |
| 6.1. b) iv) Plaques Bipolaires (BPP) segmentées, à base de PCB | 59 |
| 6.1. b) v) Carte de mesure de courant S++ ® | 59 |
| 6.2. Technique utilisée..... | 59 |
| 6.2. a) Choix du dispositif..... | 59 |
| 6.2. b) Mise en place | 59 |
| 6.2. c) Validation du dispositif..... | 62 |
| 7. Analyses post-mortem..... | 63 |
| 7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 63 |
| 7.1. a) Description | 63 |
| 7.1. b) Préparation des échantillons | 63 |
| 7.2. Rayons X (EDX)..... | 64 |
| PARTIE C: MOYENS DE CALCUL | 64 |
| I. CONTEXTE ET OBJECTIFS | 65 |
| 1. Problématique et état de l'art | 65 |
| 2. Cas de l'étude | 66 |
| II. DESCRIPTION DU MODELE | 66 |
| 1. Géométrie 2D..... | 66 |
| 2. Description et choix du maillage | 67 |
| 3. Equations et paramètres de simulation | 68 |
| 3.1. Paramètres généraux | 68 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2. Paramètres à l'anode..... | 69 |
| 3.3. Paramètres à la cathode..... | 69 |
| 3.4. Paramètres externes | 69 |
| 4. <i>Courbe de polarisation</i> | 70 |
| CONCLUSION | 70 |

Partie A: Fabrication d'AME

Plutôt que de les acheter auprès de fabricants spécialisés, nous avons fabriqué nous-mêmes, avec les moyens disponibles au laboratoire, les assemblages membrane-électrode (AME) utilisés au cours de la thèse. Cela nous a permis d'une part de les fabriquer sur mesure, en adaptant leurs caractéristiques (chargements, composition, structure) à nos besoins, et d'autre part de les fabriquer de manière flexible et réactive, en fonction de nos besoins expérimentaux. Cette souplesse nous a de plus permis de ne pas limiter le nombre de nos essais, de réduire les coûts associés à la fabrication, et de monter en compétences dans les domaines de la formulation et de la préparation des encres, des techniques de dépôt, des post-traitements et des techniques de caractérisation.

I. Préparation du catalyseur

Nous présentons dans ce paragraphe les différents moyens de préparation et de mise en œuvre des catalyseurs, et d'assemblage des électrodes sur les membranes. La préparation des électrodes et des AME n'est pas une chose simple. Cela demande un véritable savoir-faire dans les procédés et la mise en forme. C'est pourquoi chaque fabricant utilise un process unique, qui dépend de son savoir-faire. Chaque technique de dépôt nécessite une formulation optimisée d'encre catalytique, et un protocole bien spécifique adapté au support du dépôt, à l'environnement et aux caractéristiques de l'encre.

1. Préparation des encres

1.1. Préparation des poudres

Les catalyseurs utilisés dans le cadre de ces travaux sont des catalyseurs commerciaux, achetés sous forme de poudre. Ils sont généralement produits selon deux méthodes principales. La première est la méthode de fusion d'Adams¹, procédé thermique qui consiste à mélanger et chauffer des sels de précurseurs puis à traiter par différents moyens les oxydes formés pour récupérer les produits finaux séchés et séparés. La seconde méthode communément utilisée est une méthode de synthèse chimique qui peut impliquer plusieurs procédés. Parmi ceux-ci on peut citer la réduction des sels métalliques précurseurs par un agent réducteur comme l'éthylène glycol^{2,3} ou le borohydrure de sodium, ou directement sur un support comme du carbone (par exemple pour former un catalyseur de platine sur support carboné) ; ou encore la méthode colloïdale où les sels sont dissous puis subissent une réduction acido-basique pour précipiter sous forme d'hydroxydes⁴.

Nous ne détaillons pas ici les enjeux liés à la fabrication de ces matériaux car il ne s'agit pas de l'un de nos objectifs. Nous nous sommes contentés de sélectionner les catalyseurs pour leurs performances, et les avons utilisés tout au long de notre étude afin de ne pas introduire de questionnements inutiles sur les performances intrinsèques des couches actives.

1.2. Formulation

Une fois la poudre de catalyseur sélectionnée, il s'agit de la mettre en forme pour la méthode envisagée afin de la déposer de manière efficace et homogène sur la surface souhaitée. Cette étape est aussi importante, sinon plus, que la sélection dudit catalyseur. En effet, à cause d'une mauvaise mise en forme ou d'un dépôt inadapté, le meilleur catalyseur pourrait se révéler inefficace. Par « mauvaise mise en forme », nous entendons par

exemple : une mauvaise dispersion des particules solides qui risquent de produire des grains puis des agglomérats de catalyseur, ce qui pourrait avoir un impact sur la surface électrochimiquement active de l'électrode; ou encore un mélange inhomogène de l'encre conduisant à l'absence de contact intime entre le catalyseur et le ionomère qui peut ainsi rendre inactifs les dits catalyseurs. Ainsi chaque encre est propre au procédé et aux caractéristiques des matières premières employées, et nécessite un véritable développement. Il est nécessaire pour chaque nouvelle poudre d'optimiser la formulation : extrait sec, densité, viscosité, dispersion, ratio eau/alcool, temps d'évaporation du solvant ... variable selon les propriétés des poudres utilisées (porosité, hydrophobicité, ...). Notre objectif n'étant pas d'optimiser les conditions de dépôt, nous avons repris les formulations établies et utilisées par C. Rozain *et al.* qui ont précédé cette thèse.

Le procédé de formulation utilisé est applicable à tout type de poudre. Nous ne dévoilons pas ici les compositions et procédés exacts pour des raisons de propriété industrielle mais nous décrivons le procédé global. Il consiste à mélanger les poudres de catalyseur – *anode* : IrO_2 Surepure ; *cathode* : Pt/C 47,6% Tanaka - avec un solvant adapté et avec une faible quantité de ionomère afin d'assurer la conductivité protonique de la couche active – *anode* : Nafion® D520 à 5wt% ; *cathode* : Nafion® D2020 à 5wt%. Le solvant est généralement un mélange eau/alcool avec une majorité d'eau – *anode* : eau/isopropanol 5:1 ; *cathode* : eau/éthanol 10:1 -, l'alcool étant ajouté afin d'améliorer la mouillabilité de l'encre ; en excès il conduit à l'apparition de craquelures lors du séchage en raison de son évaporation très rapide. La rhéologie de l'encre est fonction de la méthode de dépôt : pour un procédé de pulvérisation elle sera plutôt liquide alors qu'on la réalisera relativement épaisse pour une sérigraphie. Ensuite, les poudres sont cassées et dispersées dans la solution afin de la rendre homogène, selon diverses méthodes : bain US, sonde US, dispermat, tricylindre, ...

Comme mentionné précédemment, la formulation et l'extrait sec résultant sont choisis en fonction de la technique de dépôt ciblée, qu'il est possible de classer en deux grandes catégories, valables autant pour l'anode que la cathode.

2. Dépôt indirect : méthode « decal-transfer »

Initialement contre-intuitive, cette méthode se révèle incontournable lorsque l'on se soucie d'évaluer précisément les chargements de catalyseurs et que le protocole de dépôt direct n'est pas fiabilisé.

Il s'agit de passer par une étape intermédiaire afin de caractériser et fiabiliser le dépôt. On dépose d'abord l'encre sur un support neutre, dans notre cas un film de ETFE, mais aussi possible sur du Téflon® (PTFE) ou Kapton®, selon la géométrie finale de l'électrode. On peut procéder indépendamment pour l'anode et la cathode, chacune déposée sur son propre support. En chauffant lors du dépôt, le solvant est évaporé, et on peut ainsi mesurer précisément et régulièrement au cours du dépôt la masse de catalyseur déposé. Par la suite, un pressage à chaud sur la membrane, anode et cathode en même temps, permet de transférer les électrodes sur la membrane, et une seconde pesée du support débarrassé du catalyseur transféré permet de confirmer le chargement précis de l'assemblage final. Les conditions de transfert typiques sont de 130 à 160°C, sous une pression de 5 à 8 MPa durant quelques minutes^{5,6}.

3. Dépôt direct

Plus intuitive, cette méthode consiste à déposer le catalyseur directement sur le support final, ici la membrane^{7,8}. Cependant, l'absorption d'une partie du solvant par la membrane, pendant le dépôt, qui alors peut gonfler localement et augmenter en masse, rend toute pesée précise inutile. De même pour les conditions atmosphériques, où le degré d'hygrométrie ambiante variable rend la masse de la membrane dépendante de la météo ou de l'heure de la journée. Il est donc absolument nécessaire que le processus de dépôt soit répétable et fiable, préalablement quantifié, pour s'affranchir de la pesée de la membrane dans la détermination du chargement.

On parle alors d'AME de type CCM (Catalyst Coated Membrane) quand le dépôt de la couche active a lieu directement sur la membrane ou par l'intermédiaire d'un support neutre comme décrit précédemment, ou d'AME de type CCB (Catalyst Coated Backing) quand la couche active est déposée sur un support de diffusion : un feutre de carbone si celui-ci est employé à la cathode, ou parfois même directement le poreux de titane à l'anode. Dans le cadre de cette thèse, nous resterons sur des dépôts type CCM pour les deux électrodes.

II. Techniques de dépôt des couches actives

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches actives suivant le processus de production des AME envisagé. Dans le cadre de notre thèse, nous avons principalement utilisé des techniques de pulvérisation. Nous présentons aussi le principe d'autres méthodes, disponibles elles-aussi au laboratoire mais peu employées dans notre étude.

1. Pulvérisation manuelle

La pulvérisation manuelle est très simple. Elle consiste à utiliser un pistolet à air comprimé pour pulvériser l'encre sous forme de micro-gouttelettes, comme présenté Figure 1. Elle a l'avantage d'être relativement facile et rapide à mettre en œuvre, et de ne nécessiter que du petit matériel et des petits volumes d'encre (introduite dans le réservoir). En revanche, pour des surfaces dépassant 50 centimètres carrés, elle est peu recommandable au regard de la qualité du dépôt et de son homogénéité. En effet, sur des grandes surfaces, les effets de « balayage », la puissance d'éjection, la hauteur H et l'inclinaison α du jet très variables ne permettent pas de garantir un chargement et une qualité homogènes. Par ailleurs, la buse de sortie a tendance à sécher rapidement, créant des micro-bouchons qui cèdent régulièrement et propulsent de grosses gouttes sur le support, rendant le dépôt inutilisable. Pour éviter cela elle demande un lavage très fréquent, entre chaque dépôt environ.

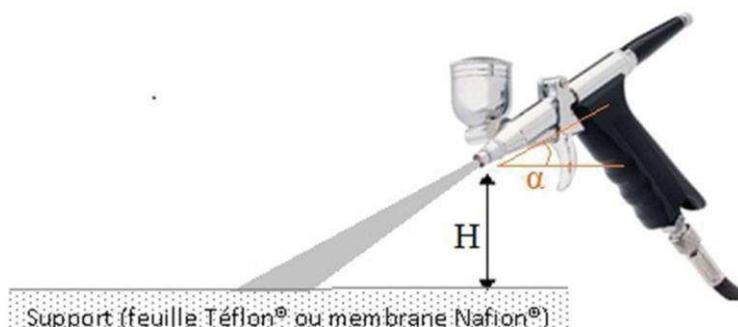


Figure 1: Pistolet à air comprimé et mode de dépôt pour une pulvérisation manuelle.

2. Pulvérisation automatique

Comme son nom l'indique, la pulvérisation est cette fois réalisée de manière automatique et répétable par une machine. L'imprimante utilisée dans les laboratoires de l'ICMMO à Orsay est référencée sous le nom d'Exacta Coat, de la marque SonoTek. Elle possède une buse verticale (modèle P/N 06-05112) pilotable suivant les trois directions de l'espace, alimentée en air comprimé selon un débit ajustable, et en encre par une seringue automatisée à ultrasons. Cette dernière introduit un volume précis et contrôlable, suivant un débit lui aussi contrôlable, dans la tuyauterie d'alimentation de la buse. Ainsi, connaissant l'extrait sec de l'encre et la vitesse de la buse, le chargement est facilement accessible, et il est même possible de contrôler celui-ci localement. Un élément piézo situé dans la tige de la seringue permet d'envoyer des ultrasons (en continu ou par salves) dans le réservoir et ainsi d'éviter la sédimentation de l'encre et de maintenir une dispersion correcte. La buse employée permet un dépôt sans bavure via une atomisation de l'encre sous pression. Un logiciel de contrôle permet de programmer le motif de passage de la buse et sa vitesse, les paramètres d'ouverture, le nombre de répétitions, etc. Il est donc parfaitement possible de réaliser des électrodes sur mesure, ce que nous effectuerons par la suite.



Figure 2: Machine de pulvérisation automatique Exactacoat (SonoTek).

3. Sérigraphie

Méthode disponible au laboratoire elle-aussi, la sérigraphie est une technique prisée de l'industrie car rapide et intégrable en ligne, au contraire des autres techniques présentées. Elle consiste à apposer ce que l'on appelle un « écran », soit un tissu disposant du motif voulu tendu autour d'un cadre, réalisé en un maillage qui permet à une encre visqueuse d'être supportée mais de traverser lorsqu'on l'étale, et de l'épaisseur égale au dépôt souhaitée, directement sur le support de catalyseur (cf Figure 3). La pâte (plus qu'une encre liquide), est disposée sur une partie supportée du tissu. Une raclette vient ensuite pousser l'encre pour l'étaler et appuyer sur le tissu pour favoriser le transfert vers le support. Les motifs sont facilement et rapidement modulables en changeant l'écran, et le dépôt de catalyseur est réalisé directement selon le motif final, possiblement sans étape supplémentaire. Malgré de nombreux ajustements de formulation nécessaires pour obtenir

le résultat escompté, cette technique, une fois maîtrisée, a l'avantage d'être parfaitement reproductible, rapide, automatisée, et utilisable industriellement.

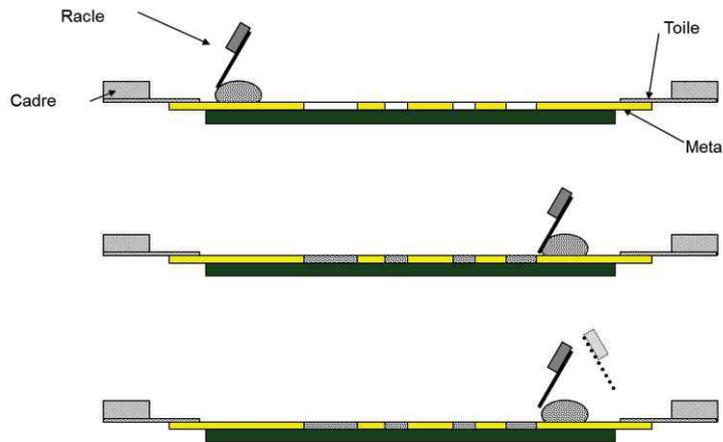


Figure 3: Schéma d'une machine à sérigraphie

4. Enduction

L'enduction est un procédé qui consiste à étaler l'encre à même le support à l'aide d'une racle (ou couteau). Cette racle peut être entraînée soit manuellement soit à l'aide d'un moteur. L'épaisseur du dépôt est ajustable en réglant la hauteur ou la taille de la racle. Cette épaisseur est aussi dépendante de la viscosité, de la température, de la mouillabilité sur le support, de la vitesse de la racle, et d'autres paramètres externes encore qui demandent plusieurs essais pour les valider. Néanmoins, dans une optique de cible non précise de chargement, cette technique est la plus rapidement et facilement utilisable si l'on dispose de volume de catalyseur suffisant.



Figure 4: Table d'enduction

En raison des faibles volumes mis en jeu lors de chaque production et d'une encre déjà optimisée pour ce process (ce qui n'est pas le cas pour les autres), nous utiliserons dans cette étude uniquement les méthodes de pulvérisation, manuelle pour de petites surfaces, automatique pour des surfaces plus grandes.

III. Assemblage membrane-électrode

Dans le cas d'un support intermédiaire, une fois les électrodes déposées, il faut ensuite les assembler sur la membrane. Cette étape est réalisée par pressage à chaud, sous presse. Les différents éléments à assembler sont superposés les uns aux autres, entre deux surfaces non adhérentes (Téflon par exemple) et dans un gaufrier parfaitement plan. Celui-ci est ensuite placé sous presse où on le laisse monter en température, typiquement 150°C, puis il est soumis à une contrainte de 8MPa pendant 3 minutes. On « démoule » à chaud pour obtenir l'AME définitif.

Avant essai en cellule électrochimique, l'AME utilisé est conditionné au préalable en étant immergé dans l'eau dé-ionisée pendant au minimum une nuit.

Partie B: Moyens et Techniques de caractérisation

Plusieurs moyens de tests d'AME sont disponibles au laboratoire, essentiellement dimensionnés selon plusieurs tailles d'AME. Les techniques de caractérisation électrochimiques que nous avons utilisées sont relativement usuelles. Néanmoins, une part de la valeur ajoutée de nos travaux réside dans la mise au point du dispositif de cartographie de courant, adapté à l'électrolyse.

I. Moyens de test

1. Cellules de test

1.1. Cellule 5cm²

Une première petite cellule est employée pour des caractérisations de catalyseur, ou locales. Elle est constituée de collecteurs de courant en titane avec un design dents/canaux (largeur 1mm pour le canal et 2 mm pour la dent, profondeur 2mm) rectiligne (pour la gestion des fluides, auquel s'ajoute un poreux de titane de 1mm d'épais pour le contact électrique coté anodique. A la cathode on place une GDL (usuellement un papier carbone Sigracet 24BC de la société SGL) directement entre les canaux et l'électrode. La cellule est simplement couplée à un potentiostat Bio-Logic et une pompe péristaltique qui permettent une mise en route facile et rapide.

1.2. Cellule 25cm²

C'est le standard utilisé au laboratoire pour les tests électrochimiques habituels, avec un design optimisé et un recul important sur les performances. Il s'agit d'un design similaire à la cellule 5cm², avec une structure dent/canal respectivement de 2mm/1mm. Le même poreux est utilisé pour la distribution à l'anode, et une grille de 200µm est ajoutée entre les canaux et cette dernière afin créer une porosité intermédiaire. A la cathode, on place une GDL de la même manière.

1.3. Cellule 250cm²

Pour l'étude de la répartition des lignes de courant, nous avons utilisé une mono-cellule de 250cm² issue du projet européen GenHyPEM (2005-2009). Equipée de brides externes légèrement coniques permettant l'utilisation de joints spéciaux pour la haute pression, elle a été re-usinée pour nos propres besoins, essentiellement dans le but d'obtenir des performances électrochimiques acceptables à l'aide de joints plats, et d'étudier les effets de la compression. Cette cellule est composée de 2 plaques de serrage en inox assemblées par 12 tirants ; 2 collecteurs de courant en titane de 2mm d'épaisseur dont les amenées de courants extérieures consistent en deux pattes orientées vers le haut ; initialement de deux assemblages grilles/poreux à l'anode et à la cathode, respectivement 1,6 et 1,2mm d'épaisseur, chacun entouré d'un joint silicone plat mis en forme. La Figure 5 montre une vue éclatée de l'assemblage ainsi qu'une photo des internes.

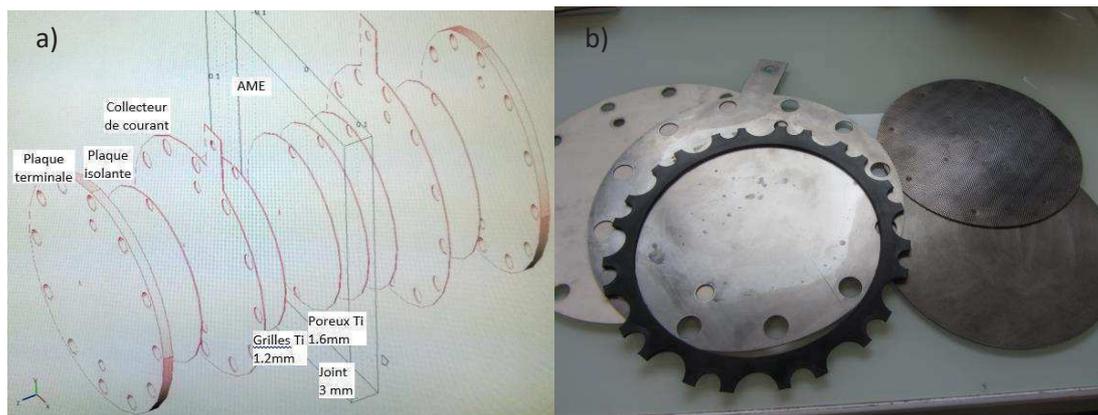


Figure 5: a) schéma éclaté de la cellule employée; b) photo des internes

2. Bancs de test

2.1. Faible puissance

Deux bancs de tests disponibles au CEA ont été utilisés pour les essais à faible puissance (cellules 25cm²). L'un d'eux permet des essais sous pression jusqu'à 30bars. Ces bancs ont été fabriqués au laboratoire ce qui permet une grande flexibilité dans leur fonctionnement et les améliorations à apporter. On ne se servira que très occasionnellement de ces bancs.

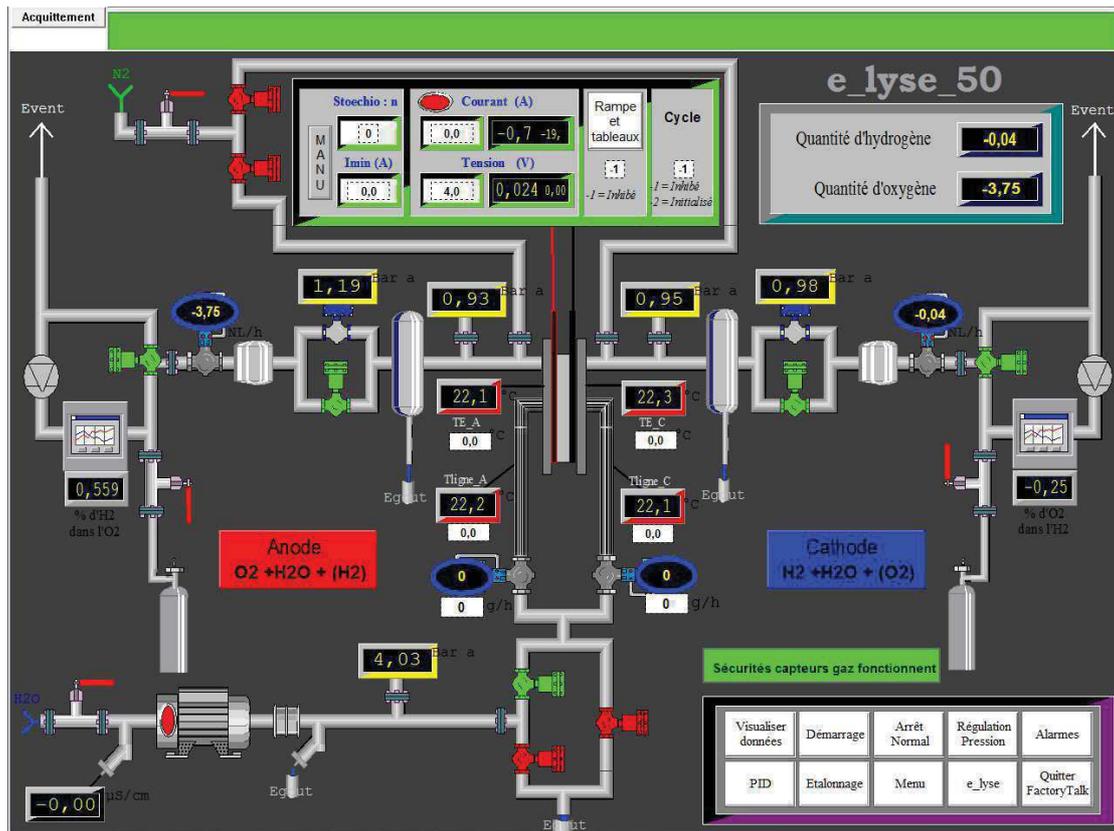


Figure 6: Synoptique de fonctionnement des deux bancs faible puissance, depuis l'écran de supervision.

2.2. Forte puissance

Un autre banc, commercial (référence Greenlight ETS P10-156), est disponible au laboratoire pour des essais de plus forte puissance, typiquement des minis stacks de quelques cellules. Il permet lui aussi des essais à 30 bars, et intègre une interface de programmation qui permet une grande latitude dans les protocoles d'essais, entièrement automatisables. D'une puissance maximale de 10 kW, il est possible de mesurer jusqu'à 10 tensions de cellules en plus de la mesure de stack. Le débit d'eau est compris entre 0.5 et 10 NLPM, et l'alimentation se fait uniquement à l'anode. Un séparateur de phase est présent à chaque sortie, et conduit (coté anodique uniquement) à une mesure de concentration de H₂ dans O₂ pour raisons de sécurité (catharomètre Hitech Instruments K1550). Les essais réalisés avec la cellule 250cm² décrite précédemment ont été menés sur ce banc.



Figure 7: Station de test Greenlight forte puissance

II. Techniques de caractérisation

1. Courbe de polarisation

1.1. Intérêt de la technique

La courbe de polarisation est la première et la plus accessible des techniques de caractérisation d'un AME. Il s'agit de tracer, à température et pression constantes, la caractéristique courant-tension, soit de manière potentiodynamique (commande en tension), soit en mode galvanodynamique (commande en courant).

Plusieurs informations sont directement accessibles par cette courbe, via un fit analytique plus ou moins avancé. Il est d'abord possible de faire apparaître différentes contributions suivant leur importance respective tout au long de la courbe. Ces contributions sont détaillées Figure 8, où la courbe « Cell performances » représente la caractéristique globale, somme de toutes les contributions mentionnées, à partir de la tension d'électrolyse thermoneutre de 1,48V. Celles-ci sont caractéristiques en partie de la cellule de test utilisée concernant la résistance ohmique et la tolérance à la limitation par transport de matière, qui peuvent être mesurées et quantifiées indépendamment ; d'autre part de l'AME testé, dans les conditions de l'essai : sa résistance ohmique, les surtensions de ses couches actives, et sa résilience à la limitation par transport de matière entre autres.

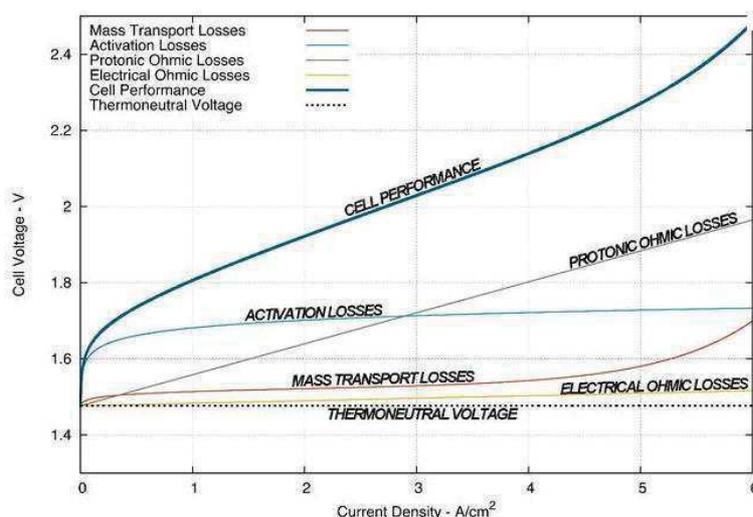


Figure 8: Décomposition des différentes contributions sur une courbe de polarisation classique (source : https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_electrolyte_membrane_electrolysis)

1.2. Mise en œuvre

L'enregistrement d'une telle courbe de performance est relativement aisée, et peut se faire de deux manières : en potentiodynamique, ou en galvanodynamique. Il suffit de mettre la cellule dans les conditions souhaitées (débit d'eau, température, pression, ...), stabilisées au point initial de la courbe de polarisation (généralement OCV ou U_{max}). Ensuite, on impose une rampe (en tension ou courant selon la commande voulue) ascendante ou descendante depuis ce point, et l'on mesure la réponse stabilisée pour chaque point. Il est impératif d'être certain du régime stationnaire et stabilisé de chaque point afin de s'affranchir des variations de tension dues à des réactions parasites ou à l'activation de certaines zones de l'AME. En pratique, il est souvent plus facile d'obtenir un état stable lorsque l'on descend la consigne, puisque l'état mesuré est moins « actif » que l'état précédent. Ainsi, la courbe de polarisation est mesurée en descente depuis le point de fonctionnement défini comme maximal, après une polarisation ascendante progressive pour y parvenir par des états quasi-stationnaires.

Ainsi, d'après la courbe obtenue, il est relativement aisé de mesurer la résistance ohmique de l'AME par mesure de la pente en régime stationnaire, puis d'estimer les pertes d'activation du catalyseur à faible courant (essentiellement anodique au vu de la cinétique rapide coté cathodique : $j_{0,anode} \sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; $j_{0,cathode} \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ⁹). Le phénomène de transport de matière représenté par une augmentation de tension non-linéaire à forts courants indique généralement un problème d'approvisionnement en eau ou d'évacuation des gaz produits, et donc un problème de design. Sa présence marque le courant maximal applicable à l'électrolyseur avant une perte significative de rendement.

2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

2.1. Intérêt de la technique

La SIE est une technique de mesure *in situ* largement employée par les équipes de recherche pour caractériser tout type de cellule électrochimique. Sa grande difficulté réside dans l'interprétation des données qu'en font les auteurs, parfois sans fondement physique, ou avec un niveau de complexité (ou de simplicité) déroutant. De plus, l'utilisation *a priori* d'analogies électriques n'est pas toujours justifiée. Il est possible d'observer et mesurer un grand nombre de phénomènes, à condition d'être rigoureux et de ne pas avancer d'hypothèses à tâtons. Nous n'irons pas aussi loin dans notre analyse, qui ne le nécessite pas

particulièrement, et nous nous contenterons de mesures quantitatives classiques sur la résistance ohmique, les phénomènes de premier ordre aux électrodes ; et qualitatives sur les éventuels phénomènes à basse fréquence, difficiles à isoler et interpréter.

2.2. Mise en œuvre

Cette technique consiste à exciter le système d'étude autour d'un point de fonctionnement considéré localement comme linéaire et stable dans le temps avec une consigne sinusoïdale de fréquence variable, et de mesurer la réponse du système à cette excitation. Ceci soit en courant soit en tension, et sur une gamme de fréquence étendue permettant de couvrir l'ensemble des processus selon leur cinétique et leurs fréquences caractéristiques, typiquement de quelques centaines de kHz à quelques dizaines de mHz. Cela nous donne des informations sur la nature et la cinétique des phénomènes se passant au cœur du système, depuis les transferts de charges très rapides (>1 kHz) jusqu'à des phénomènes diffusifs très lents (<1 Hz). Par la suite, il est possible de postuler l'existence d'un circuit électrique équivalent, basé sur une somme de phénomènes physiques limités, ayant globalement un sens, puis d'en déduire des caractéristiques associées (résistances, constantes de temps, ...). Et finalement de remonter à des grandeurs concrètes liées aux propriétés des catalyseurs, aux phénomènes d'interface, ...

Dans le cas de la cellule d'électrolyse de l'eau PEM, il est possible de mesurer l'impédance de la cellule complète. Pour faciliter l'interprétation, nous pouvons assimiler chaque interface électrode/électrolyte à un circuit électrique équivalent R_{ct}/C_{dl} représentant la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche, et chaque élément « bulk » par une résistance électrique pure. L'ensemble est explicité dans la Figure 9 ci-dessous.

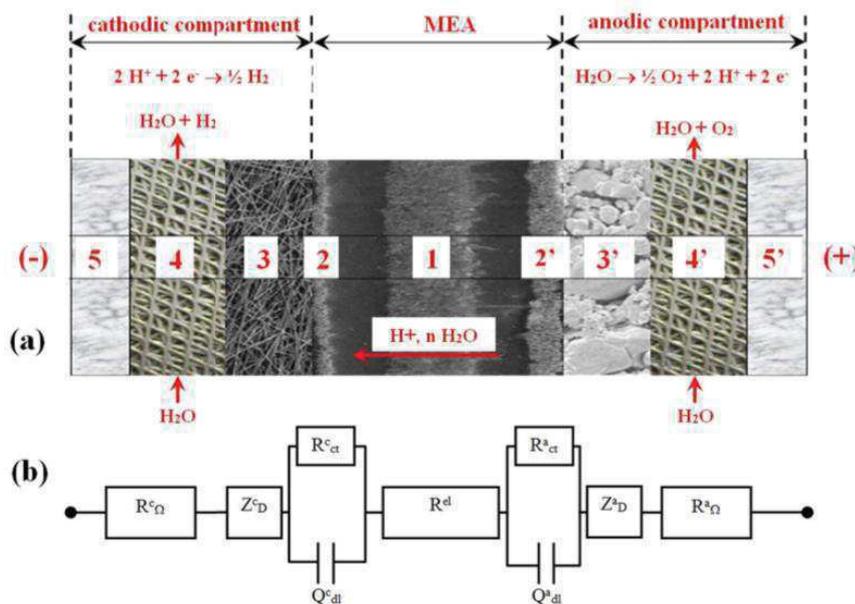


Figure 9¹⁰: a) Vue en coupe d'une cellule d'électrolyse PEM (1-Membrane ; 2 2'-couches électroactives ; 3 3'-couches de diffusion (3-GDL et 3'-Poreux Ti) ; 4 4'-espaces Ti (grilles) ; 5 5'-collecteurs de courant) ; b) circuit électrique équivalent (R = résistance ohmique, Q = Élément à phase constante, Z = impédance de diffusion). Détaillé explicitement dans ¹⁰.

Dans un souci de simplification, il est bien sûr possible de regrouper toutes les résistances en série en une seule équivalente. En première approximation, la résistance de membrane étant largement prépondérante, la résistance ohmique totale obtenue par analogie paramétrique peut être assimilée à la résistance de membrane seule.

3. Voltampérométrie cyclique

3.1. Intérêt de la technique et mise en œuvre

La voltampérométrie cyclique permet d'accéder à une valeur approchée de la surface active de l'électrode considérée (ElectroChemical Surface Area, ECSA), généralement l'anode. Plus de détails sont présentés en Annexe 1 et dans ¹¹. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés ou d'autres espèces électroactives, et de voir l'évolution de l'activité du catalyseur après vieillissement.

La cellule d'électrolyse PEM comprenant deux interfaces en série, il est nécessaire d'utiliser une électrode de référence pour scruter une seule électrode à la fois. En pratique, seule l'anode présente un intérêt car la cinétique à la cathode est généralement rapide. Moyennant quelques précautions, la cathode de la cellule PEM peut être utilisée à la fois comme électrode de référence et comme contre-électrode (car stable en potentiel, à 0 V vs. ENH). L'inverse (*ie.* une voltampérométrie de la cathode) est plus difficilement réalisable car le potentiel de l'électrode d'oxyde d'iridium n'est pas stable en présence d'hydrogène et ne peut donc constituer une électrode de référence; il est donc nécessaire pour ce cas d'introduire une électrode de référence stable dans le système.

En pratique, l'anode est préalablement inertée (à l'azote, ou à l'eau), et de l'hydrogène circule coté cathode, afin de stabiliser la référence. La technique consiste ensuite à balayer l'anode en potentiel et de mesurer le courant produit par adsorption et désorption des protons issus du ionomère. Les cycles sont réalisés entre 0V et 1,45V afin d'observer la plage complète de potentiel avant l'oxydation de l'eau. Différentes vitesses de balayage permettent d'observer différents phénomènes selon leur cinétique, et de déterminer qualitativement la porosité de la couche active. La Figure 10 montre les différents voltampérogrammes mesurés sur une couche catalytique d'oxyde d'iridium assemblée en AME. Les différents pics observés sur le graphe correspondent aux différentes espèces associées aux degrés d'oxydation de l'iridium, dont certaines nouvelles peuvent apparaître au cours du vieillissement. Contrairement à certains cas, ce n'est ici pas nécessairement réhibitoire puisque les différents oxydes d'iridium restent actifs pour l'oxydation de l'eau, et conducteurs électroniques.

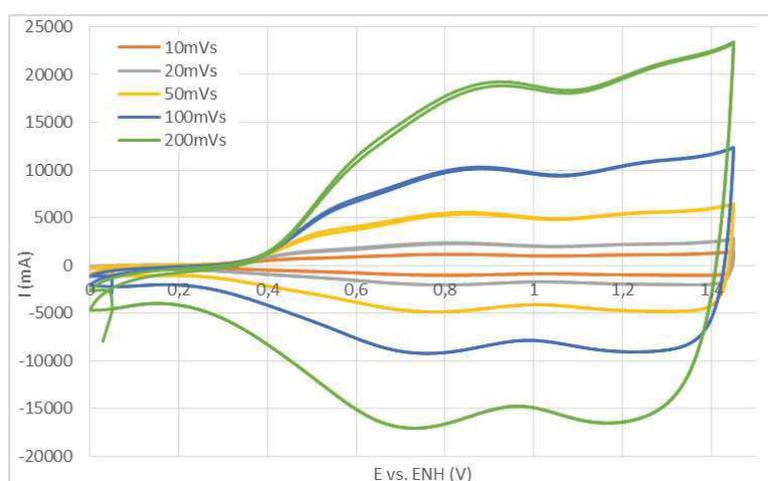


Figure 10: Voltampérogramme d'une anode d'électrolyse PEM (IrO_2 2mg/cm²) de 0 à 1,45V à différentes vitesses de balayage

3.2. Interprétation

Le courant mesuré représente la quantité de charge produite par les réactions d'adsorption et désorption du proton à l'interface électrochimique ; il permet ainsi d'accéder au nombre de sites réactionnels, et donc à la surface électrochimiquement active, ou ECSA. La quantité de charge mesurée par intégration de la partie oxydation entre 0,05 et 1,45V de la courbe de voltamétrie cyclique, rapportée à une quantité de charge estimée par unité de surface q_{IrO_2} , ici prise égale à $596 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ selon les calculs de Zhao *et al.*¹², donne accès à l'ECSA définie par l'Eq 1.

$$ECSA_{IrO_2} = \frac{q_{tot}(C) - Q_{DL}}{q_{IrO_2} (C.cm^{-2} \text{ réels})}$$

Eq 1

Il est ensuite possible de calculer le facteur de rugosité de la couche active, défini comme le rapport de surface développée sur la surface géométrique comme suit :

$$r_{IrO_2} = \frac{ECSA_{IrO_2}(cm^2 \text{ réels})}{S (cm^2 \text{ géométriques})}$$

Eq 2

Cette quantité de charge varie suivant la vitesse de balayage utilisée (cf Figure 11), et démontre ainsi une plus ou moins bonne accessibilité des sites réactionnels. Plus la vitesse augmente, plus les sites les moins accessibles seront inactifs (micro pores, joints de grains, défauts,...). Il existe une mesure de cette accessibilité et des charges correspondantes, que l'on peut différencier entre charges totale, notée q_{tot} , intérieure, notée q_{inner} (partie la moins accessible), et extérieure, notée q_{outer} (partie la plus accessible), développée par Lodi *et al.*¹³, définie par :

$$q_{tot} = q_{inner} + q_{outer}$$

Les charges q_{tot} et q_{outer} sont obtenues en extrapolant respectivement à l'origine les graphes q^{-1} vs. $vb^{1/2}$ et q vs. $vb^{-1/2}$ (cf Figure 12) ; la seconde représentant la surface réellement active lors du fonctionnement en électrolyse, qui plus est à fort courant.

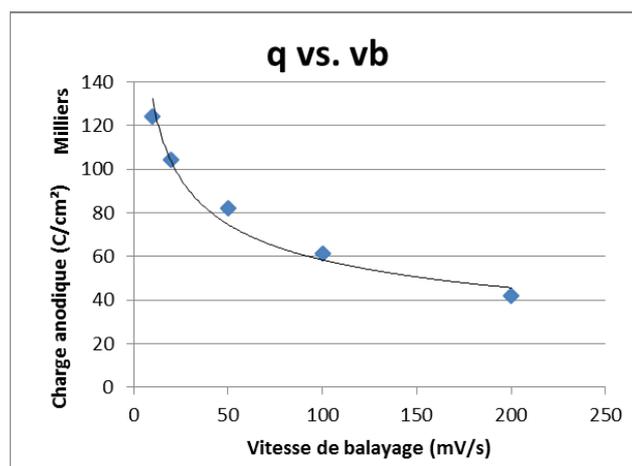


Figure 11: Variation de la charge voltampérométrique anodique en fonction de la vitesse de balayage (AME IrO₂ ~2mg/cm², S=250cm²)

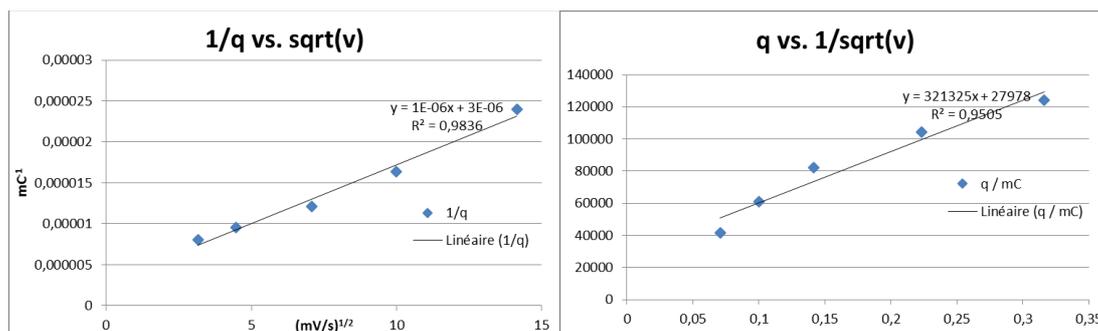


Figure 12: Graphes q vs. $1/\sqrt{v_b}$ et $1/q$ vs. $\sqrt{v_b}$ permettant l'extraction de la charge voltampérométrique.

4. Tests de durabilité

4.1. Intérêt de la technique

En plus des caractérisations électrochimiques de base présentées précédemment, il est souvent intéressant de faire fonctionner l'électrolyseur suivant des protocoles courant/tension définis et permettant des comparaisons de l'évolution des performances avec le temps. En prolongeant ces protocoles sur plusieurs centaines, milliers (ou plus) d'heures, on effectue ce que l'on considère des tests de durabilité. Quand on sait que la problématique de durabilité des électrolyseurs est centrale chez les fabricants, il apparaît donc opportun de mener de tels essais afin d'accumuler des données statistiques, et dans notre cas, de corrélérer l'évolution des performances avec la répartition de courant. D'autant plus si l'on admet (comme cela a souvent été observé), que la plupart des changements ont lieu pendant les premières quelques centaines d'heures¹⁴.

4.2. Régime Stationnaire

La manière la plus simple de mener un test de durabilité est de maintenir une consigne en courant constante et d'observer l'évolution de la tension avec le temps. Les retours d'industriels sur leurs systèmes en fonctionnement¹⁵ montrent que les taux de dégradation observés sont de l'ordre de quelques microvolts par heure ($<10\mu\text{V/h}$), voire même inchangeant¹⁴, sur des durées de plusieurs dizaines de milliers d'heures.

C'est la manière la plus répandue de vérifier la durabilité des AME d'électrolyse, *a minima* sur les quelques premières centaines d'heures. Néanmoins, il est donc assez difficile de tirer quelque information supplémentaire à la vitesse de dégradation, qualitative ou quantitative, et de la relier à un paramètre de test. Ceux-ci sont d'ailleurs assez limités, et leur étude est lourde puisqu'elle impliquerait de mesurer leur influence à nouveau sur un test similaire. Pour finir, ce régime de fonctionnement n'est pas réaliste pour un couplage de l'électrolyseur avec une source d'énergie renouvelable intermittente.

4.3. Régime Dynamique

Une autre façon de tester un AME en accentuant le stress imposé est de le solliciter à différents courants ou tensions, selon un protocole pré-établi. De la sorte, on simule un fonctionnement plus proche de celui qui serait observé en conditions d'utilisation réelle, par exemple une consigne issue de la production d'un champ photovoltaïque.

Néanmoins, vérifier cette durabilité sur des milliers (voire des dizaines de milliers) d'heures pose évidemment un problème de durée et de temps de retour d'expérience. Pour y remédier, il est de plus en plus habituel d'utiliser des protocoles de vieillissement accéléré (Accelerated Stress Test, AST), qui de plus permettraient de comparer les essais menés par

chacun, chose en toute rigueur impossible aujourd'hui vu la diversité des protocoles employés. Ces protocoles permettraient idéalement de simuler la durée de vie ou mettre en avant le phénomène de dégradation prépondérant en un laps de temps relativement restreint. De tels protocoles, basés sur un cyclage dont on définit les intensités minimales et maximales, fréquences de cyclage, facteurs de charge (temps à forte puissance/période du cycle) différents ont été définis et testés au CEA dans le cadre du projet européen Novel. Les résultats ont mis en évidence une différenciation du vieillissement selon le protocole. Des cycles à fort facteur de charge^a auraient tendance à stresser davantage le catalyseur alors que de faibles facteurs de charge dégraderaient plus fortement la membrane.

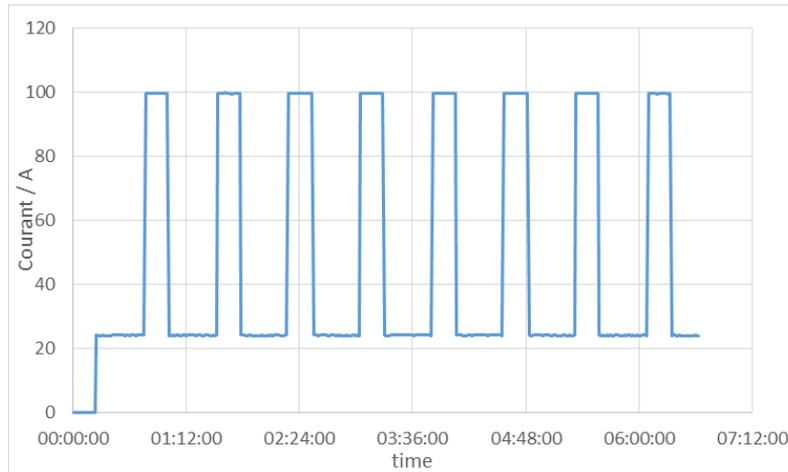


Figure 13: Exemple de protocole d'AST (à 80°C, 1NLPM, Patm)

5. Distribution de la pression de compression

5.1. Intérêt de la technique

Afin de corrélérer au mieux la distribution des lignes de courant avec la mécanique de cellule, nous avons mesuré la distribution du champ de forces de compression lors de l'assemblage. Cette mesure interne nous permet de visualiser les hétérogénéités de compression et de corriger par la suite les éléments d'assemblage afin d'obtenir une compression homogène de l'AME, préalable supposé à un fonctionnement homogène en courant.

En numérisant cette distribution, il est ensuite possible de faire un lien quantitatif entre compression et courant, et ainsi déterminer des modalités d'assemblage ou des limites de compression.

5.2. Mise en œuvre de la mesure

Pour y parvenir, avons utilisé une méthode connue de l'industrie, qui consiste à intercaler dans la cellule des feuilles papiers-films sensibles à la pression (ex. films commercialisés par la société Fujifilm sous la référence FujiPrescale Pressure Sensitive Film). Grâce à des colorants contenus dans des microcapsules, le champ de force apparaît sous forme de gradients de couleurs, suivant des pressions calibrées; l'intensité de la teinte colorée obtenue est ainsi proportionnelle à la pression (Figure 14-a). Une numérisation et un traitement d'image sous Matlab® (Figure 14-b) permet ensuite d'obtenir une représentation

^a Facteur de charge = $t_{\text{haut}} / (t_{\text{haut}} + t_{\text{bas}})$, avec t_{haut} = temps à courant max ; t_{bas} = temps à courant min.

numérique quantitative de la distribution du champ de forces ainsi que des données statistiques.

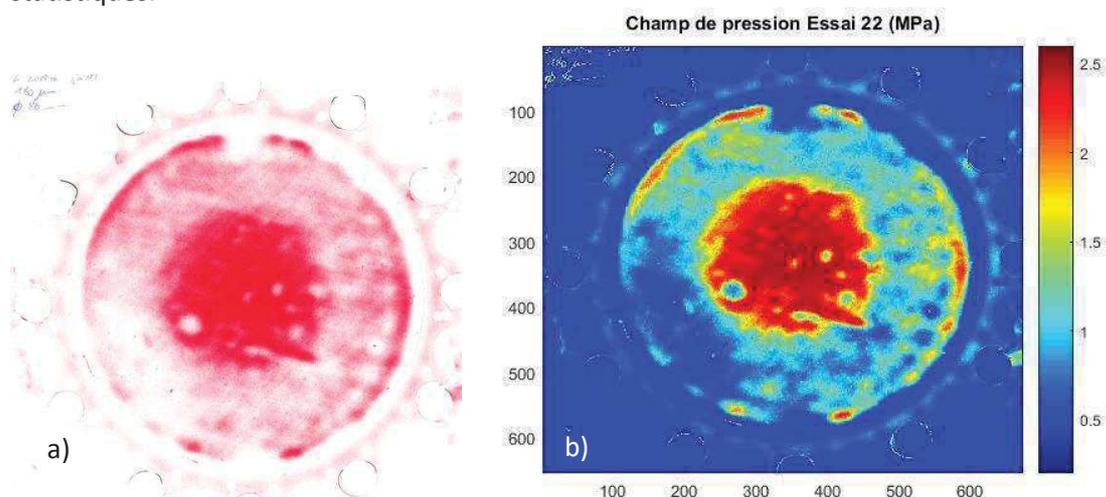


Figure 14: Distribution de la force de compression sur la surface active (et joints) avec le contre-joint a) mesurée par le film FujiPrescale (gamme 0.2-2.5MPa) ; b) numérisée et post-traitée sous Matlab

5.3. Application à la cellule 250cm²

On se propose dans un premier temps de caractériser la répartition des forces de compression de la cellule à vide, et de vérifier son homogénéité. La Figure 14 précédente a été obtenue en ajoutant volontairement un joint plat de 200µm entre le collecteur de courant et la plaque de serrage terminale au centre de la zone active afin de mesurer l'influence de cet ajout sur la répartition de la compression. On l'observe ici nettement avec la présence d'une forte sur-contrainte entre les deux collecteurs.

Afin d'obtenir une compression la plus homogène possible sur la cellule à vide, nous avons procédé à une mise à jour de l'ensemble des internes, et réalisé quelques modifications mécaniques : changement des poreux cintrés et des grilles, design de nouveaux joints permettant un meilleur transfert de contrainte sur l'AME, aplanissement des plaques terminales. Le champ de force après modification est représenté sur la Figure 15.

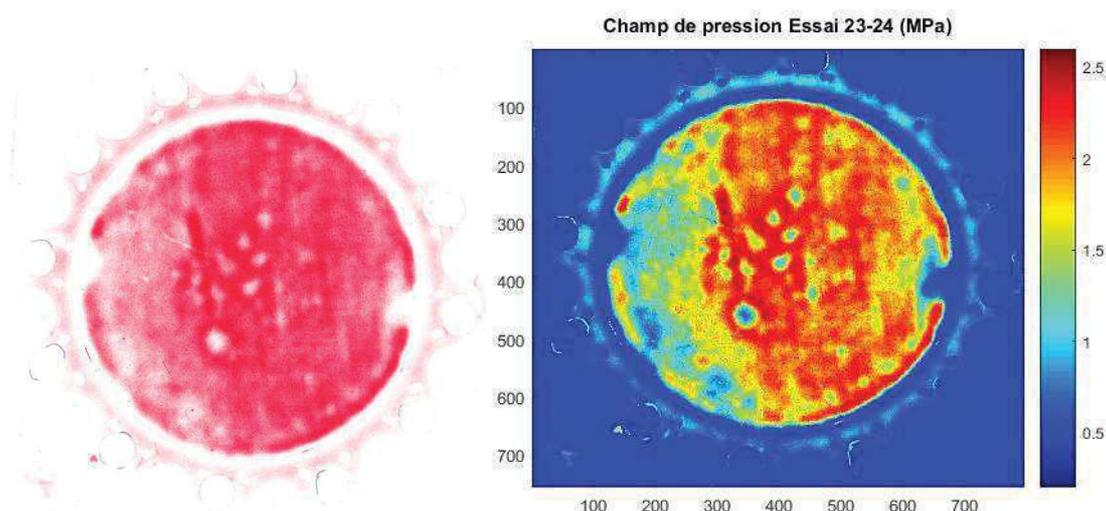


Figure 15: Distribution de la force de compression sur la surface active (et joints) avec la cellule révisée a) mesurée par le film FujiPrescale (gamme 0.2-2.5MPa) ; b) numérisée et post-traitée sous Matlab

Nous avons également mesuré l'influence de la présence d'une GDL en carbone, élément réputé comprimable mais présentant une texture de mélange de fibres telle qu'on peut douter de l'homogénéité de la compression. Le résultat, présenté Figure 16, montre nettement cette inhomogénéité locale, avec la présence de « grains », en positif et en négatif. En effet, lors de la compression, l'empilement aléatoire de fibres de carbone se comprime plus ou moins fortement localement suivant le nombre de fibres, et est donc plus ou moins propice à transmettre la compression.

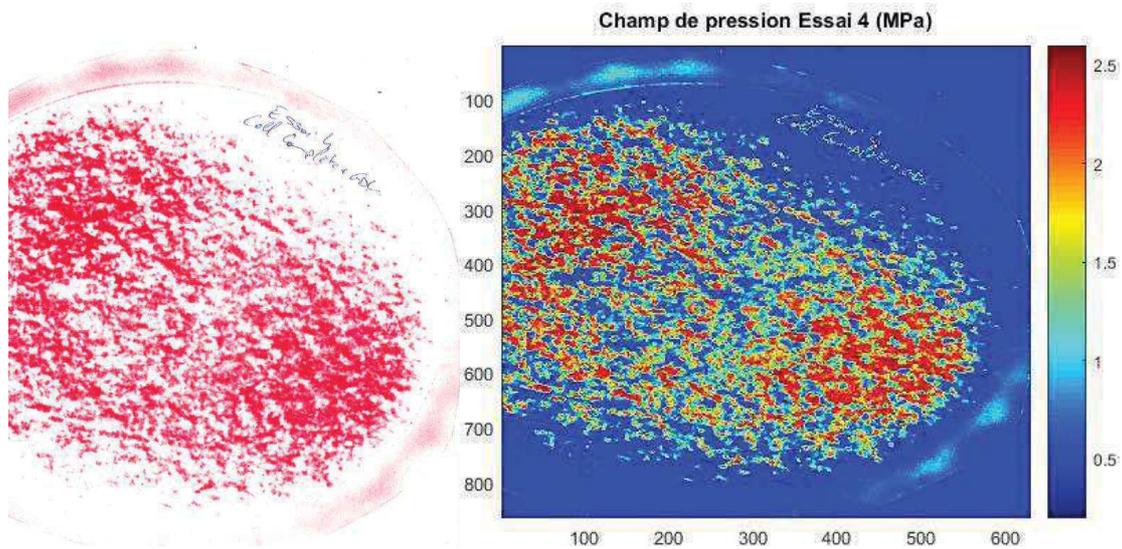


Figure 16: Distribution de la force de compression sur la surface active (et joints) avec une GDL entre les deux poreux a) mesurée par le film FujiPrescale (gamme 0.2-2.5MPa) ; b) numérisée et post-traitée sous Matlab

6. Distribution locale de courant et température

6.1. Intérêt et originalité de la mesure

6.1. a) Intérêt de la mesure

Comme indiqué précédemment, la mesure macroscopique de la distribution de courant locale à la surface d'un AME est une donnée importante afin de mieux comprendre l'impact de la configuration mécanique, de l'empilement des éléments comme les collecteurs de courant, grilles, poreux, ou couches de diffusion. En outre, sa mesure périodique permet potentiellement d'accéder à l'évolution avec le temps de cette distribution et de suivre les phénomènes de dégradation locaux mis en jeu.

6.1. b) Etat de l'art

Diverses méthodes de mesure locale du courant ont été proposées dans la littérature et mises en place pour des piles à combustible PEM. L'analyse de ces travaux nous a permis d'orienter notre choix de la technologie adhoc, tout en prenant en compte les spécificités propres à l'électrolyse. Différents niveaux et moyens de segmentation sont donc présentés ici, adaptés à l'application d'électrolyse, avec leurs atouts et problématiques propres.

6.1. b) i) Segmentation complète

Il s'agit ici de décomposer la cellule en plusieurs « mini-cellules » intégrées dans le design étudié, avec chacune sa partie d'AME, de flow field, de collecteur,... Elle est assez intuitive mais comporte des inconvénients non négligeables.

En premier lieu, on dépose les couches actives de manière partielle sur une membrane unique de sorte à former des portions restreintes et électriquement indépendantes d'AME^{16,17}. Ensuite on présente en regard un collecteur de courant lui aussi segmenté suivant la même géométrie, et intégrant soit des reprises de courant sur la face arrière de la plaque de serrage terminale, isolées électriquement à travers celle-ci ; soit avec un collecteur de courant lui aussi segmenté accessible de l'extérieur de la cellule¹⁸. Chaque segment est ensuite géré électriquement indépendamment par une ligne de puissance dédiée. Cette technique a l'avantage d'être non intrusive et de proposer un fonctionnement identique aux conditions réelles. Aussi, elle permet de réaliser des segments d'AME adressés différents les uns des autres (catalyseur, GDL, ...) et ainsi de comparer le comportement de différentes formulations, degrés d'hydrophobicité, porosité de GDL, ... suivant leur positionnement dans la cellule. Parmi les inconvénients, on note cependant une complexité croissante avec le nombre de segments et l'accessibilité électrique des segments non-périphériques, rapidement rédhibitoire (en premier lieu l'étanchéité de chaque segment de collecteur de courant avec la matrice), et son corollaire sur la grande surface résultante de chaque segment ; la gestion de plusieurs lignes de puissances indépendantes, qui demande un investissement important dans les équipements ; et potentiellement la non-représentativité sur la totalité de la surface de l'AME, qui plus est sur les zones potentiellement sensibles telles que entrée/sortie des fluides et périphérie de la zone active.

6.1. b) ii) *Segmentation partielle*

Par optimisation de la technique précédente, il est possible de la décliner sans segmenter les AME, mais en « activant » seulement les parties se trouvant face aux segments des collecteurs^{19,20}. On conserve ainsi un AME « classique », et les inconvénients cités précédemment se retrouvent ici. En outre, pour s'affranchir de la gestion complexe de plusieurs lignes de puissance, il est possible de mesurer le courant de chaque segment avec un capteur à effet Hall, puis de regrouper électriquement ces courants pour n'utiliser qu'une seule source de puissance.

6.1. b) iii) *Résistance de shunt*

Un autre moyen similaire et plus facile à mettre en œuvre de prime abord consiste à ne segmenter que le collecteur de courant (ou le flow field), et considérer que la distribution de courant à ce niveau est identique, ou proche, de celle au niveau direct de l'AME. En mesurant la chute ohmique à travers l'épaisseur, faisant office de résistance de shunt calibrée, on en déduit le courant local²¹. La mesure de la chute de tension à travers le segment de collecteur (ou de flow field) se fait grâce à deux micro-fils de cuivre en contact de part et d'autre, guidés par la géométrie de la segmentation choisie. Lors de la mise sous contrainte, ces micro-fils vont s'imprimer dans le joint et dans le collecteur en rendant l'ensemble étanche. Cette mesure est de type « secondaire » et nécessite une excellente précision sur la mesure de la résistance du segment de matériau. Cependant, dans le cas d'une pile, l'utilisation du graphite est évidente ; alors que dans le cas de l'électrolyse, l'usage voudrait qu'on utilise du titane poreux comme collecteur de courant, beaucoup plus difficile à usiner, et beaucoup plus dur donc moins propice à absorber l'épaisseur des micro-fils lors de la mise sous contrainte. Une plaque en graphite est envisageable seulement à la cathode pour des raisons de corrosion. Par ailleurs, elle fait aussi intervenir des micro-résistances de contact entre le micro-fil et le collecteur qui peuvent fausser la valeur finale et qu'il est difficile d'estimer. Enfin, en multipliant le nombre de segments (augmentation de la précision ou de la surface), on complexifie d'autant plus la mise en œuvre là aussi, et chaque montage nécessite un certain temps associé à une grande patience pour aligner et fixer les fils de mesure proprement et éviter au maximum les effets d'empilement, sans compter la fragilité globale de l'ensemble.

6.1. b) iv) *Plaques Bipolaires (BPP) segmentées, à base de PCB*

Dans la continuation de la segmentation des plaques collectrices, certaines équipes ont proposé une segmentation de plaques bipolaires réalisées en PCB²²⁻²⁴ (Printed Circuit Board), un matériau isolant que l'on peut couvrir d'une couche d'or conductrice selon une segmentation appropriée et sur laquelle il est plus facile de calibrer une résistance de shunt et d'avoir une mesure fiable. Néanmoins, la souplesse du matériau rend sa mise en œuvre compliquée de manière homogène sur des grandes surfaces, et le contact direct du revêtement or sur l'AME dans le milieu acide peut poser des problèmes en vieillissement.

6.1. b) v) *Carte de mesure de courant S++ ®*

Dans les stacks de pile à combustible, un appareil de mesure commercial est largement répandu pour mesurer les distributions de courant et température²⁵. Il s'agit d'une plaque en PCB revêtue d'un coating d'or segmenté et dans laquelle est intégrée une résistance de shunt calibrée par segment. La connectique est réalisée par ports USB avec une interface logicielle qui permet une visualisation de la répartition et le réglage de quelques paramètres (échantillonnage, gammes de mesure, ...). Cette plaque n'est pas utilisable directement au contact de l'AME car ne possède pas de flow field et doit être intégrée entre 2 plaques bipolaires (en stack). Cette technique n'a en revanche que très peu été utilisée en monocellule, et à notre connaissance n'a jamais été implémentée dans un dispositif d'électrolyse. En effet, les contraintes sont différentes et la carte n'a initialement pas été conçue dans cette optique.

Elle est commercialisée par la société S++ Simulation Services, et différentes techniques de mesure du courant peuvent être intégrées.

6.2. *Technique utilisée*

6.2. a) *Choix du dispositif*

Une fois les contraintes dépendantes du système d'électrolyse passées en revue, et comparées à chaque technique, le choix se porte finalement sur le dernier dispositif présenté, la carte S++. En effet, l'autre technique également envisagée, la segmentation du flow field, soulève de grosses incertitudes sur la mise en œuvre, sa rapidité et sa fiabilité. Par exemple, l'isolement à la fois électrique et fluide des plots collecteurs à travers la plaque bipolaire, en température et sous pression, et en même temps une tenue mécanique satisfaisante sous contrainte demandent soit un nombre important d'essai d'usinage et de validation, soit du temps de modélisation. En outre, si l'on souhaite multiplier le nombre de segments de petite surface afin d'avoir une vision représentative de la distribution, la complexité résultante a tendance à limiter cette multiplication.

Finalement, la priorité est mise sur l'obtention de résultats et le diagnostic rapide d'AME et non sur le développement d'un outil complet.

6.2. b) *Mise en place*

La carte de mesure S++ étant conçue pour être intégrée dans les stacks de pile à combustible et non dans une monocellule d'électrolyse, certains ajustements préalables ont été nécessaires. Au premier rang desquels figure le choix d'un design circulaire propre. Le design final utilisé est présenté en Figure 17 et est nouveau aussi pour la société S++. Une telle répartition en camembert permet d'avoir une géographie symétrique, et d'étudier

l'impact radial de certains paramètres, comme la compression mécanique. Le nombre de segments a été fixé à 64, pour une question d'optimisation de l'électronique.

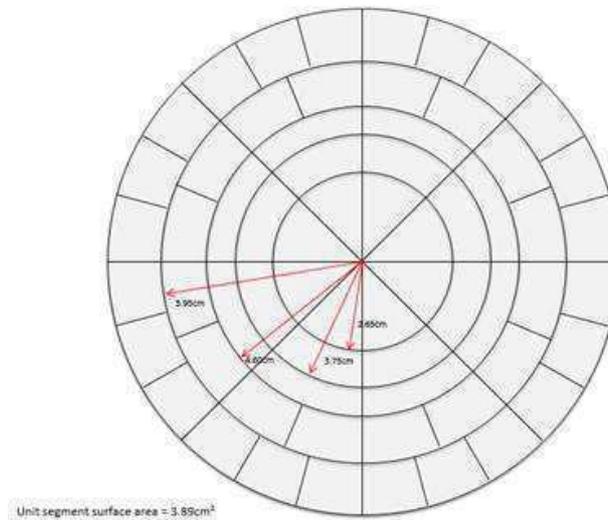


Figure 17: Schéma du design de segmentation utilisé.

Afin de s'assurer d'une bonne distribution des lignes de courant au niveau de la carte de mesure, on dispose de chaque côté de la carte des plaques de graphite segmentées selon le même motif que la carte. Ces plaques de 4mm ont été réalisées sur mesure par le Fraunhofer Institute ISE à partir de graphite et de résine époxy. La plaque directement au contact de l'AME a été usinée selon une structure dent/canal rectiligne permettant l'évacuation des fluides coté cathodique (eau électro-osmosée + H₂) (cf Figure 18); un composant similaire est indispensable en amont de la carte puisque celle-ci ne peut jouer le rôle de flow field. La seconde plaque a pour but de simuler une cellule aval par rapport à la carte S++. En effet, dans une configuration stack, la propagation du courant est supposée isotrope et effective sur toute la surface active ; ainsi les lignes de courant sont supposées perpendiculaires au plan de l'assemblage. Ceci n'est pas vrai aux deux extrémités où l'on doit considérer une recombinaison des lignes dans le plan de la dernière GDL et de la plaque bipolaire, en raison de la nécessaire convergence des lignes de courant vers un point particulier du collecteur. Comparativement, en mono cellule, cette recombinaison peut se produire de part et d'autre de l'AME, et conduire à une distribution inhomogène. Cette seconde plaque tente donc d'éviter cet artéfact au niveau de la carte de mesure en proposant un chemin immédiatement aval lui aussi perpendiculaire au plan de la carte. L'assemblage complet détaillé avec ces plaques et avec des GDL souples (Freudenberg H23C2) entre chaque élément afin de favoriser l'interface électrique entre eux est proposé en Figure 19 ; la Figure 20 est une photo du montage sur le banc de tests. On voit donc bien que la mesure est effectuée au milieu d'un empilement segmentée, où la répartition de courant initiale est dictée par l'AME.

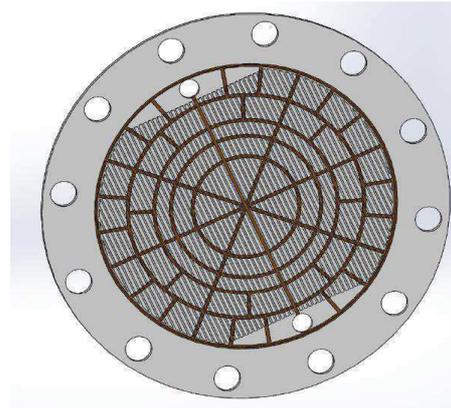


Figure 18: Plaque graphite avec flow field et segmentation.

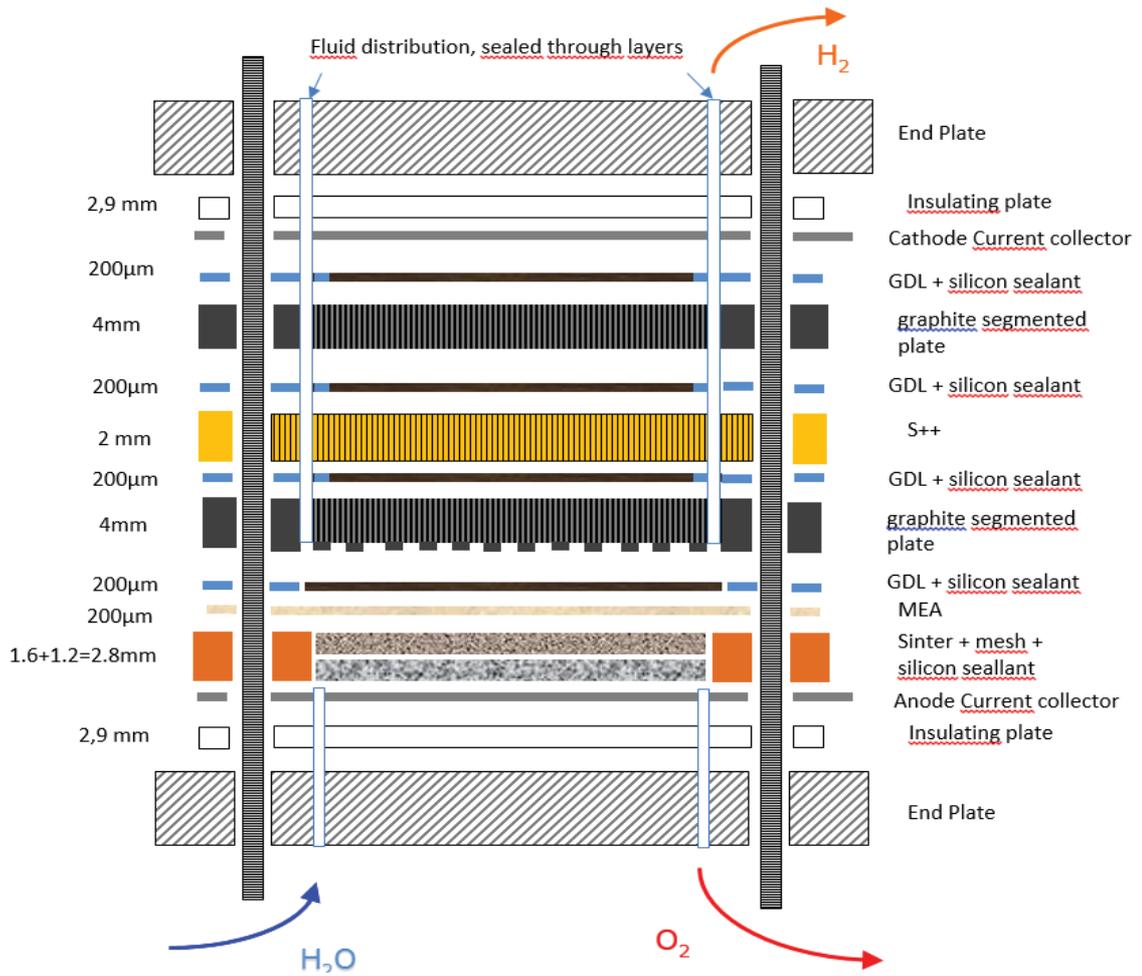


Figure 19: Schéma de l'assemblage complet en cellule

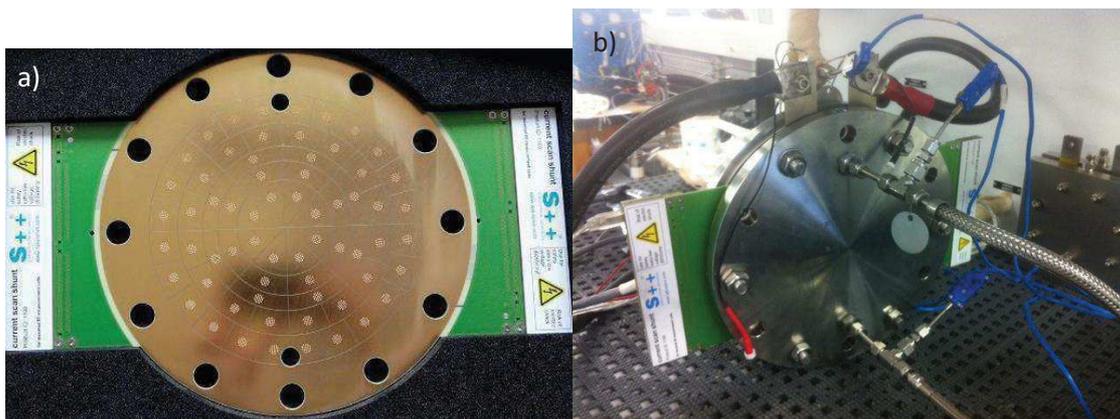


Figure 20: Photos a) de la carte de mesure S++® ; b) de l'assemblage complet sur le banc de test.

6.2. c) Validation du dispositif

Le dispositif complet a ensuite été validé sur plusieurs aspects : mécanique, fluïdique, électrochimique.

La validation mécanique a consisté en la mesure de la répartition de la compression d'assemblage selon Partie B:II.5, d'abord effectuée sur la cellule seule comme décrit. Ensuite cette mesure a été transposée au montage complet, avec l'objectif de conserver cette homogénéité de compression, finalement validée sur la Figure 21. On observe là encore le marquage caractéristique de la GDL (cf Figure 16), entre l'AME et le flow field dent/canal. Ce même flow field est lui aussi clairement visible. Cette distribution est considérée comme satisfaisante et suffisamment homogène.

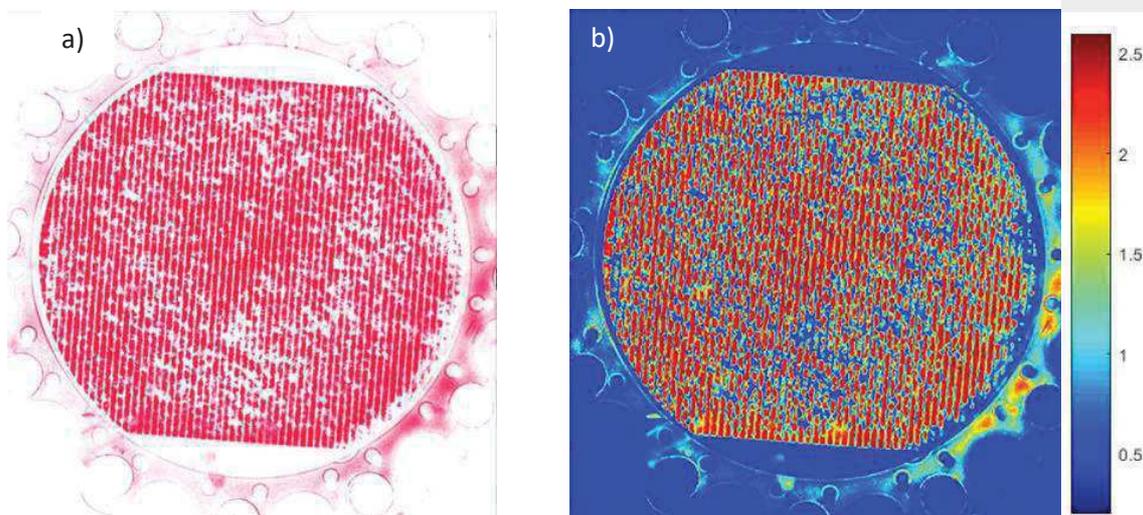


Figure 21: Distribution de la force de compression sur la surface active (et joints) avec le montage complet a) mesurée par le film FujiPrescale (gamme 0.2-2.5MPa) ; b) numérisée et post-traitée sous Matlab.

La présentation de ce dispositif ainsi que les premiers résultats (présentés dans le Chapitre 4), ont fait l'objet d'une publication²⁶ et d'une présentation à une conférence internationale²⁷.

7. Analyses post-mortem

7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

7.1. a) Description

La microscopie électronique permet de réaliser des images très haute résolution avec un très fort grandissement de la surface d'un échantillon. La technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la surface à observer et de mesurer les interactions avec la matière rencontrée. Celles-ci se traduisent par un nombre d'électrons rétro-diffusés et secondaires plus ou moins important et caractéristique du matériau, révélées à l'image par un niveau de gris.

Les microscopes utilisés sont au nombre de deux, en raison du taux d'occupation des équipements très prisés. On compte un MEB FEG LEO 1530 avec canon à effet de champ, ainsi qu'un MEB Philips XL30. Les tensions d'accélération utilisées sont de 10kV, et les distances de travail de 3mm pour le premier et 10mm pour le second.

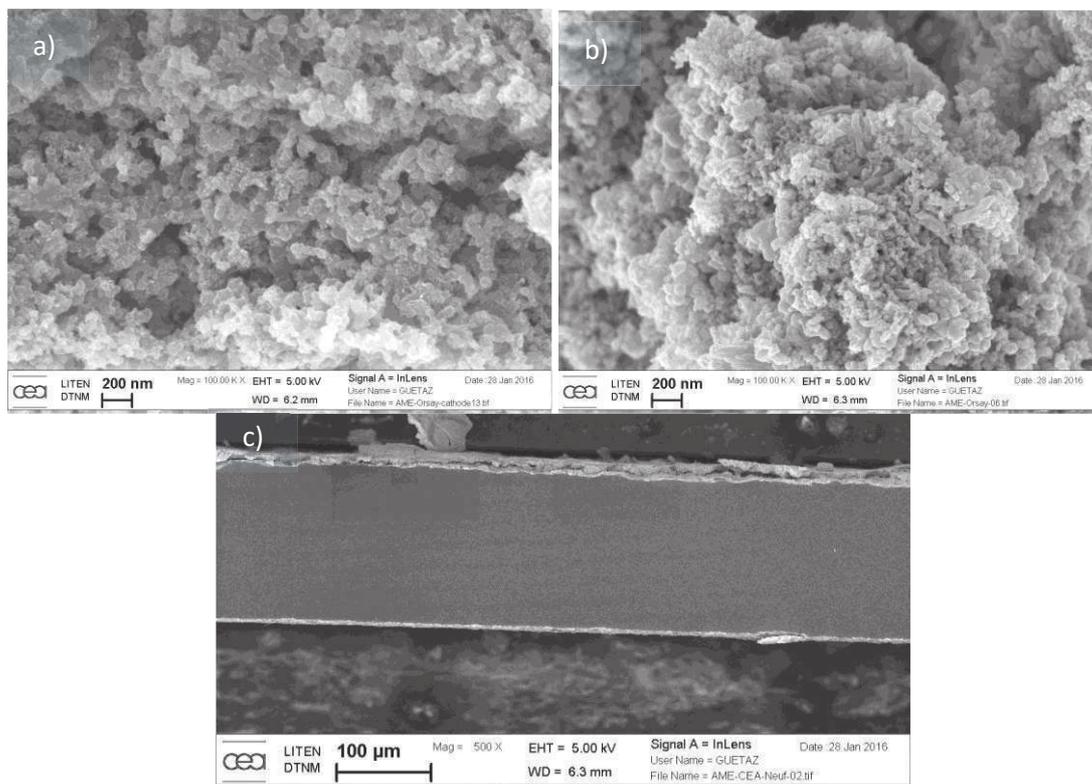


Figure 22: Images MEB a) de la couche active cathodique; b) de la couche active anodique ; c) d'une portion d'AME.

7.1. b) Préparation des échantillons

Les échantillons peuvent être préparés de 2 manières suivant ce que l'on souhaite observer. La première, appelée cryofracture, consiste à plonger l'échantillon, pris entre 2 mâchoires en acier, dans l'azote liquide. Celui-ci devient alors dur et fragile, et l'écartement des mâchoires provoque une cassure nette et observable finement. On privilégie par cette méthode l'observation en détail de la microstructure et des couches catalytiques. La seconde, dite d'enrobage, consiste à enrober et immobiliser les échantillons dans une matrice polymère, que l'on vient ensuite polir de plus en plus finement en surface. On mesure alors plus précisément les variations de longueurs de l'échantillon, comme par exemple l'épaisseur de la membrane.

Par la suite, pour rendre l'échantillon conducteur afin que les électrons du faisceau puissent être évacués, il est nécessaire de réaliser une évaporation de carbone à la surface,

ou un chemin de laque d'argent. A noter que la membrane n'est pas conductrice électronique ; les électrons introduits dans sa structure s'évacuent donc difficilement, en créant des décharges brusques en surface. Pendant ces charges/décharges, la membrane se dégrade rapidement, ce qui impose de travailler efficacement ou sur un échantillon assez large.

7.2. Rayons X (EDX)

Ces deux équipements permettent également une analyse du spectre de rayons X émis. Ainsi, on peut réaliser une cartographie par éléments chimiques de la zone observée (Figure 23), avec une résolution un peu moindre néanmoins, et dont le temps d'exposition nécessaire conduit à dégrader fortement la membrane de l'échantillon. Cette mesure peut donner de précieuses informations sur la composition des couches actives et sur la présence d'éventuels polluants, ou de particules ayant migré dans la membrane.

Les tensions d'accélération et distances de travail utilisées sont généralement plus importantes, de l'ordre respectivement de 15kV, et 10-15mm.

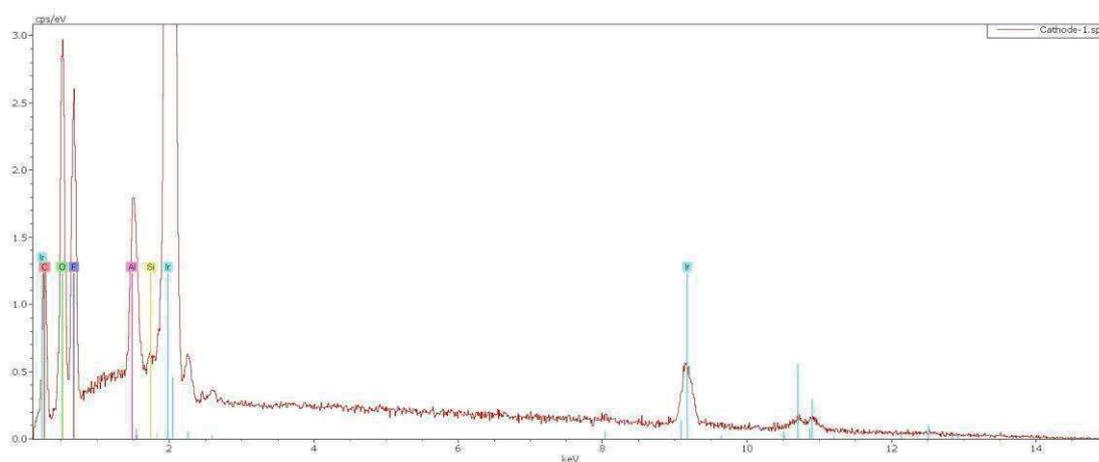


Figure 23: Spectre EDX d'une anode IrO_2 d'électrolyse PEM. Le fluor est issu du ionomère, et l'aluminium du support de l'échantillon.

Partie C: Moyens de calcul

Malgré toutes les techniques de caractérisation présentées, l'observation à l'échelle très locale (typiquement de la couche active et des interfaces) n'est pas possible expérimentalement. Ces régions ne sont pas accessibles matériellement *operando*, et le nombre et la variabilité des paramètres locaux rend toute mesure potentielle sujette à une interprétation statistique. Même en supposant ces paramètres facilement accessibles, leur étude demanderait un nombre d'essais trop important et trop aléatoire en raison des multiples couplages potentiels entre ces paramètres et les conditions opératoires. Nous avons donc opté pour une approche numérique de l'étude des hétérogénéités à une échelle micrométrique.

Réalisée en collaboration avec le laboratoire d'accueil ICMMO de l'université Paris-Sud²⁸, cette partie de modélisation se concentre sur la réalisation d'un modèle fin de la cellule d'électrolyse, avec le but de mettre en avant les différences de répartition de courant à l'échelle plus locale de la couche active et à ses interfaces. On cherchera à quantifier

l'influence de différentes géométries de poreux et les propriétés de la couche catalytique sur les résistances et les surtensions locales à travers l'électrode, et son pouvoir répartiteur.

I. Contexte et Objectifs

1. Problématique et état de l'art

La nature et la mise en forme des poreux de titane, pressés contre les couches catalytiques, rendent le contact avec ces dernières non uniforme. Le courant est donc apporté au catalyseur de façon non idéale à l'échelle de la couche active. La Figure 24-b montre l'empreinte laissée par le distributeur poreux sur la couche catalytique après assemblage et mise sous contrainte. On observe que la non-planité à l'extrême surface des poreux et la différence de taille des particules engendre des contacts volumiques discrétisés avec la couche catalytique. On peut également supposer que la résistance de contact est variable entre chaque contact, et que le passage du courant est donc plus ou moins favorisé localement. Il pourrait résulter de ces passages préférentiels l'apparition de gradients thermiques locaux, d'où des gonflements différentiels du ionomère et un vieillissement hétérogène. Il s'agirait potentiellement d'un mécanisme de dégradation de la membrane à la cathode. De plus, les propriétés de la couche catalytique pourraient avoir un impact sur les surtensions et sur la réorganisation des lignes de courant, d'où des hétérogénéités locales potentiellement très marquées. A l'anode, les surtensions d'OER étant 100 à 1000 fois plus importantes, le phénomène est supposé moindre. A noter par ailleurs qu'un courant plus important engendre une production de gaz aussi plus importante, et donc nécessite un chemin d'évacuation plus large, au risque de fragiliser la couche active ou détériorer le contact à l'interface.

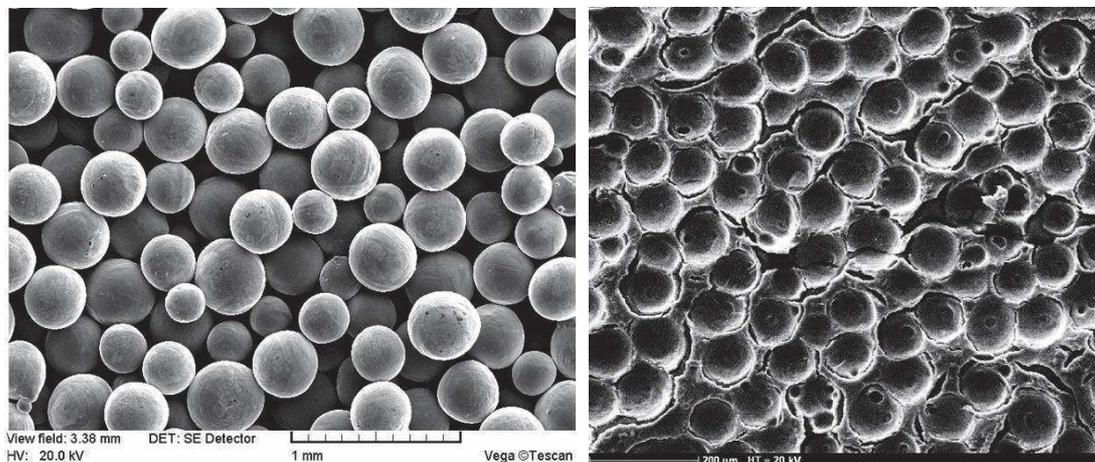


Figure 24: Images MEB a) d'une couche de diffusion en titane poreux constituée de billes de 2-3 mm de diamètre ; b) de la surface d'une couche anodique assemblée contre ce même poreux

Il est donc naturel de s'interroger sur la distribution des lignes de courant à l'interface avec le poreux et le rôle répartiteur de la couche catalytique sur leur ré-homogénéisation dans son épaisseur. Les premiers travaux sur la question remontent à 1986 quand Stucki *et al.* tentent d'échanger la membrane avec des ions argent Ag^+ qui, sous l'effet de la polarisation, viennent se réduire à la cathode. La formation de dendrites d'argent métallique à l'échelle du poreux suggère l'existence d'hétérogénéités en courant. D'autres travaux ont montré que la morphologie et la géométrie des poreux de titane²⁹ ou les propriétés locales de la couche active³⁰ ont des répercussions nettes sur les performances.

2. Cas de l'étude

Ce modèle a été développé à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Cet outil permet de développer des modèles numériques en couplant plusieurs approches physiques différentes afin de répondre à un problème où la prise en compte d'une seule discipline physique ne peut y répondre. Néanmoins, ce couplage n'est pas aisé. Dans une première étape où l'on vise essentiellement à déterminer les paramètres prépondérants et observer la réponse électrochimique pure, ce couplage n'est pas indispensable. Aussi, par choix vis-à-vis des capacités à mettre en œuvre et par souci de simplicité, nous nous concentrerons dans notre cas sur l'utilisation d'un seul modèle physique, basé sur l'électrochimie d'interface. On détaillera ce modèle dans le Chapitre 3 et nous contenterons ici d'une présentation des généralités et objectifs.

II. Description du modèle

1. Géométrie 2D

En supposant des conditions de surface homogènes au niveau de la cellule, il s'agit donc d'un problème essentiellement 2D. On s'intéresse ainsi à la distribution de courant selon l'épaisseur. La cellule modélisée est donc constituée d'un rectangle de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur représentant une membrane Nafion N117[®]. De part et d'autre sont placés deux rectangles, de 0 à $5\mu\text{m}$ d'épaisseur, figurant les couches catalytiques. A la surface de ces couches catalytiques est placé un domaine plein représentant les couches de diffusion en titane poreux (Figure 25).

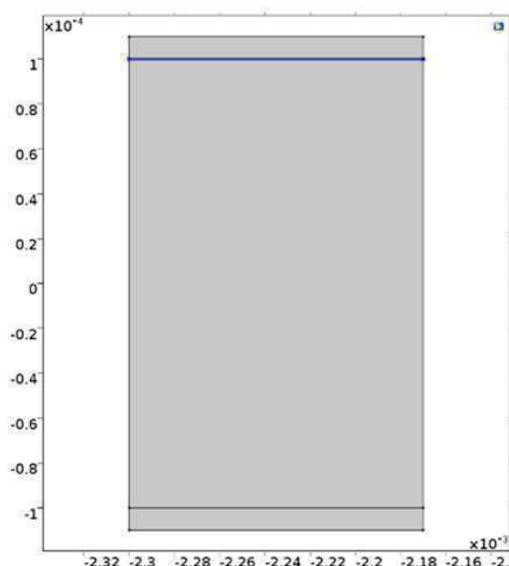


Figure 25: Schéma de la cellule 2D équipotentielle. L'anode est en haut, la cathode est en bas.

COMSOL offre la possibilité de faire les calculs selon différentes conditions amélioratives:

1. Des couches catalytiques d'épaisseur nulle : les collecteurs de courant sont en contact direct sur la membrane, et les surtensions électrochimiques sont localisées sur la ligne de contact collecteur/membrane.
2. Les contacts collecteurs/membrane ou collecteurs/électrode sont considérés soit idéaux, soit non-idéaux. Dans ce dernier cas, on intègre une microrugosité de contact sous la forme d'une résistance de contact.

3. La couche catalytique peut être filaire avec des conditions aux limites différentes de part et d'autre.
4. La couche catalytique peut être choisie d'épaisseur non-nulle (entre 0,1 et 10 μm par exemple), constituée d'un domaine type « bulk ». Il apparaît dans ce cas une chute ohmique à travers l'épaisseur de cette couche.
5. La couche active peut être définie comme un domaine poreux constitué d'une fraction de catalyseur, d'une fraction d'électrolyte et du complément de vide (porosité accessible par les fluides). Dans ce cas apparaissent des surtensions volumiques aux électrodes traduisant l'aspect 3D.

2. Description et choix du maillage

La convergence et le résultat de la simulation (stabilité et unicité de la solution) dépendent de la taille et du type de maillage. Afin de comparer les différents cas, il faut donc utiliser le même maillage pour toutes les simulations. Le maillage utilisé est un maillage à quadrangle structuré, présenté Figure 26, avec les paramètres définis Figure 27.

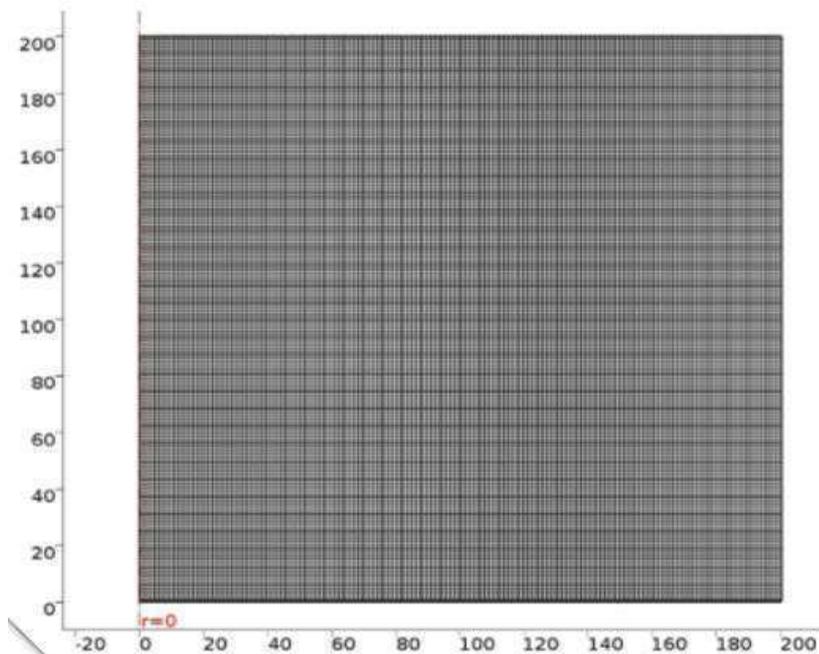


Figure 26: Visualisation du maillage utilisé

Figure 27: Paramètres du maillage

Plusieurs paramètres du maillage extérieurs aux bornes proposées ont été testés pour vérifier la stabilité des valeurs de densité de courant et de surtensions obtenues après calculs. Les paramètres de maillage ont été optimisés entre ces critères de stabilité et le temps de calcul nécessaire. Le maillage est généré avant calcul et vérifié afin d'éviter les simulations faussées.

3. Equations et paramètres de simulation

3.1. Paramètres généraux

La densité de courant est calculée selon la loi de Butler-Volmer à l'aide des surtensions, rappelée Eq 3, sur le domaine entre la membrane et les collecteurs en titane, appelé « électrode » :

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c n F \eta_c}{RT}} \right)$$

Eq 3

avec j la densité de courant et j_0 la densité de courant d'échange en A/m^2 , α_a et α_c les coefficients de transfert de charges respectivement anodique et cathodique pris chacun à 0,5, n le nombre d'électrons de la réaction, F la constante de Faraday, et η_a et η_c les surtensions en V respectivement anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température en K.

Le module utilisé pour la simulation est le module « distribution de courant secondaire », permettant de modéliser les surtensions, d'après les paramètres explicités plus bas. Le calcul de ces surtensions par COMSOL n'est pas accessible, et le modèle développé ne fait qu'intégrer cette fonction dans un environnement précis, et l'utiliser suivant ses diverses variables d'entrée.

La simulation est réalisée en mode potentiodynamique stationnaire ; les conditions aux limites, appliquées sur les surfaces externes des collecteurs, consistent en une différence de potentiel constante, la référence 0V, définie comme la masse du modèle, étant prise sur la face extérieure du collecteur cathodique, à partir de laquelle on calcule donc les différentes contributions successives

Deux conditions de valeurs initiales sont ajoutées. Le collecteur anodique est mis initialement à la valeur basse du domaine de potentiel électrique étudié (1,25V), le potentiel de la membrane électrolytique est initialisé à 0V.

3.2. Paramètres à l'anode

On définit une interface de domaine électrode-électrolyte qui permet de fixer les conditions aux frontières.

Les paramètres de réaction à l'électrode sont fixés comme suit:

- Température : 353 K
- Potentiel d'équilibre : 1,2 V
- Type d'expression cinétique : Butler-Volmer
- Densité de courant d'échange : 0,1 A/cm²
- Facteur de rugosité : 170
- Coefficient de transfert à l'anode : 0,5
- Coefficient de transfert à la cathode : 0,5

3.3. Paramètres à la cathode

On définit une interface de domaine électrode-électrolyte qui permet de fixer les conditions aux frontières.

Les paramètres de réaction à l'électrode sont fixés comme suit:

- Température : 353 K
- Potentiel d'équilibre : 0 V
- Type d'expression cinétique : Butler-Volmer
- Densité de courant d'échange : 10 A/cm²
- Facteur de rugosité : 170
- Coefficient de transfert à l'anode : 0,5
- Coefficient de transfert à la cathode : 0,5

3.4. Paramètres externes

Pour réaliser une modélisation ayant un sens physique, il convient de fixer l'ensemble des paramètres physiques connus ou accessibles, caractéristiques des électrolyseurs PEM. Les valeurs de la littérature confrontées aux grandeurs mesurées ont permis de déterminer les gammes de valeurs suivantes, ainsi que certains paramètres fixes :

- diamètre des segments de collecteurs de courant : de 10 à 300µm ;^(31+ mesures MEB) ;
- distance entre segments de collecteurs de courant : de 10 à 200µm ;^(31+ mesures MEB) ;
- épaisseur des collecteurs de courant : 10µm (arbitraire, car milieu continu et isotrope, en limite de domaine) ;
- épaisseur des couches catalytiques : de 1 à 10µm (si non-nulles) (mesures MEB) ;
- facteurs de rugosité des couches catalytiques : de 100 à 2000 m⁻¹ (mesures BET)
- densité de courant d'échange de référence HER et OER : valeurs citées plus haut;
- conductivité électronique des couches catalytiques : 10⁵ S.m⁻¹ (méthode des 4 pointes) ;
- conductivité ionique des couches catalytiques : 15,4 S.m⁻¹ (conductivité Nafion)

L'objectif de ce modèle sera ensuite de quantifier l'impact de chacun de ces paramètres variables sur les performances globales de l'électrolyseur, jugées d'après la contribution aux surtensions et la courbe de polarisation. Ainsi, celle-ci fera l'objet d'une étude de sensibilité à chacun de ces paramètres, desquels on cherchera à identifier les plus impactant. Dans la mesure du possible on tentera également d'extraire un optimum de constitution d'électrode.

4. Courbe de polarisation

Afin d'établir la courbe de polarisation, on balaye l'anode en potentiel de 1,25V à 2,0V, avec un pas de 0,0125V. Le modèle calcule alors les surtensions d'après les propriétés et paramètres définis, puis ensuite la densité de courant correspondante d'après l'équation de Butler-Volmer. Les valeurs de densité de courant et de surtensions anodiques et cathodiques sont récupérées via des « sondes » intégrées dans les différents domaines du modèle, et résumées dans un tableau exportable sous Excel. Comsol propose une visualisation 2D surfacique de la distribution de courant et du potentiel local (cf. Figure 28).

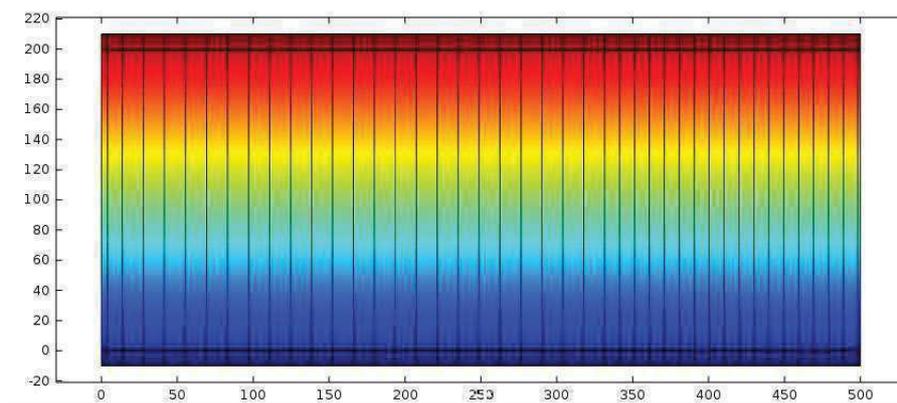


Figure 28: Exemple de visualisation surfacique 2D de la distribution de courant et du potentiel fourni par COMSOL

En cas d'erreur de calcul, la diminution de la taille du maillage peut résoudre le problème. Sinon il faut l'augmenter, changer le type de maillage ou faire varier les conditions initiales.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des moyens de caractérisation classiques utilisés (courbe de polarisation, voltampérommétrie cyclique à balayage de potentiel, spectroscopie d'impédance, tests accélérés) ainsi que les outils nouveaux développés au cours de notre thèse (distribution des lignes de courant et de la température). Grâce à ces différentes techniques, nous disposons d'un ensemble d'outils (électrochimique, mécanique, électrique, thermique) complémentaires, qui associés à des analyses post-mortem de nano-caractérisation (microscopie électronique à balayage (MEB), dispersion d'énergie aux rayons X (EDX)) nous ont permis d'effectuer des études approfondies et détaillées sur les AME d'électrolyse PEM, dans le but d'établir une meilleure compréhension de leur fonctionnement global, de la place des inhomogénéités en jeu, et des conditions et mécanismes de dégradation. La Figure 29 résume l'ensemble des moyens de caractérisation employés, fait le lien avec les différents types d'hétérogénéités rencontrés, en analysant les différentes causes et conséquences potentielles pour chacun. Ce schéma permet de mieux comprendre l'aspect multi-physique du problème et la complexité qui résulte de l'interdépendance des paramètres entre eux. De ce fait, il n'est pas toujours aisé de tirer des conclusions franches à partir des résultats obtenus, l'influence de paramètres externes, variables, inconnus, ou pas toujours maîtrisables n'étant jamais complètement exclue. Néanmoins, ces analyses peuvent donner lieu à des solutions d'amélioration.

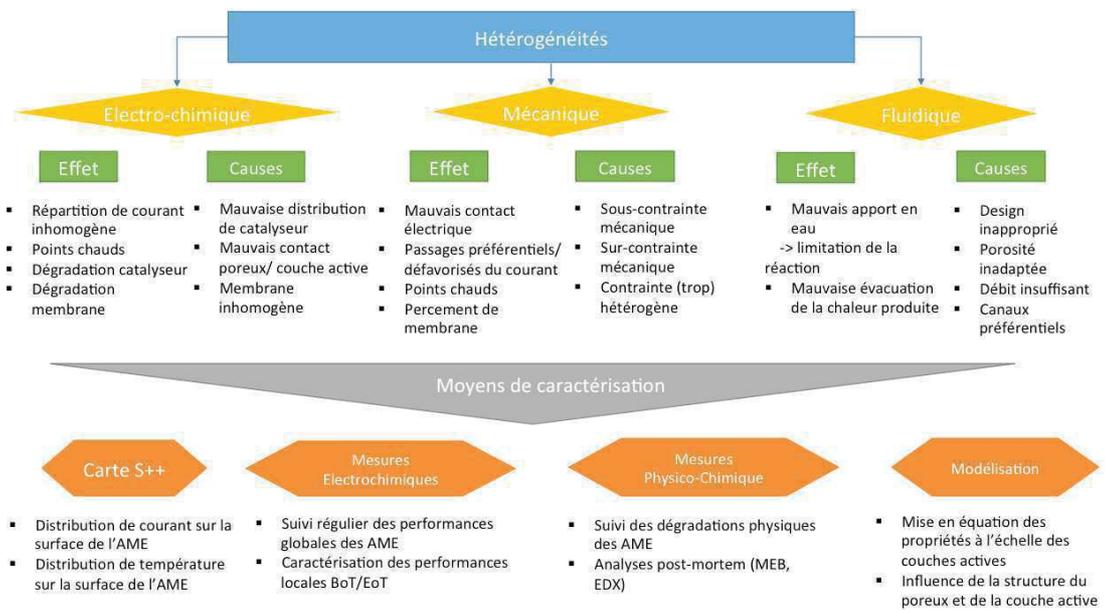


Figure 29: Résumé des différents moyens de caractérisation utilisés, des différents types d'hétérogénéités étudiées, leur potentielles causes et conséquences.

Chapitre 3 : Modélisation à l'échelle locale

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| PARTIE A: BASE EXPERIMENTALE..... | 73 |
| I. Description du problème..... | 73 |
| II. Résultats expérimentaux préalables..... | 75 |
| 1. Marquage des lignes de courant..... | 75 |
| 2. Rôle de la porosité des collecteurs de courant..... | 76 |
| PARTIE B: DESCRIPTION DU MODELE..... | 77 |
| I. Introduction..... | 77 |
| II. Description détaillée du modèle..... | 78 |
| 1. Hypothèses simplificatrices..... | 78 |
| 1.1. Fluidique et mécanique..... | 78 |
| 1.2. Homogénéité et isotropie des poreux et de la membrane « bulk »..... | 78 |
| 2. Le modèle numérique 2D..... | 79 |
| 2.1. Modèle électrode filaire..... | 79 |
| 2.2. Modèle à couches de transport segmentées..... | 80 |
| 2.2. a) Objectifs..... | 80 |
| 2.2. b) La cellule 2D à interface segmentée..... | 80 |
| 2.3. Modèle électrode poreuse..... | 80 |
| 3. Equations du modèle..... | 80 |
| 4. Facteur de répartition..... | 82 |
| PARTIE C: RESULTATS ET DISCUSSION..... | 82 |
| I. Cas de référence : equipotentielle filaire..... | 82 |
| II. Modèle à couches de transport segmentées..... | 83 |
| 1. Rôle de la morphologie de la couche de transport..... | 84 |
| 1.1. Rôle de la distance entre les points de contact..... | 84 |
| 1.2. Rôle de la largeur des points de contact..... | 86 |
| 1.3. Points de contacts irréguliers..... | 88 |
| III. Morphologie des couches catalytiques..... | 89 |
| 1. Corrélations..... | 89 |
| 1.1. Facteur de rugosité et surface active..... | 89 |
| 1.2. Porosité et fraction volumique..... | 89 |

| | |
|---|-----------|
| 2. <i>Epaisseur</i> | 90 |
| 3. <i>Surface active</i> | 91 |
| 4. <i>Rôle des fractions volumiques dans les couches catalytiques</i> | 92 |
| 5. <i>Optimisation du facteur de répartition</i> | 93 |
| CONCLUSION | 94 |

Les résultats rapportés dans ce chapitre concernent l'étude de la distribution des lignes de courant dans les couches catalytiques, à l'échelle micrométrique. L'objectif est d'une part d'obtenir des informations expérimentales montrant que la structure des collecteurs de poreux conditionne cette répartition, et de proposer une modélisation simplifiée permettant de prendre en compte un ensemble de paramètres géométriques et physico-chimiques clés de ces interfaces. La distribution des lignes de courant à ces interfaces est un problème important, susceptible de conditionner à la fois l'efficacité énergétique des cellules, mais aussi leur durabilité. Le pouvoir répartiteur supposé des couches catalytiques n'est effectivement pas démontré, notamment à la cathode où les surtensions de transfert de charge sont faibles. Le passage non-homogène (préférentiel) du courant entre le collecteur de courant poreux et la membrane risque de créer, à cette échelle, des points chauds, donc des gradients thermiques et de la dilatation différentielle qui peuvent participer aux phénomènes de dégradation à des vitesses plus ou moins rapides. Sans aller jusqu'à l'identification paramétriques des données expérimentales, ce travail permet de proposer une vision inhabituelle de ces interfaces et de souligner l'importance qu'il convient d'attribuer à cette problématique. Dans la première partie, nous avons rassemblé un ensemble de résultats expérimentaux qui permettent de poser le problème. Dans la seconde partie, nous décrivons le modèle numérique employé. Dans la troisième partie, nous décrivons et analysons les résultats numériques obtenus. Ce travail a été réalisé à l'Université Paris-Sud, à travers l'encadrement de deux stages de première année (M1) du Master Génie des Procédés et Bioprocédés de l'Université Paris-Saclay. Il s'agit des stages de M. H. Bounoua (*Modélisation 2D de la répartition des lignes de courant dans une cellule d'électrolyse de l'eau PEM-I*, juillet-août 2016) et de M. A. Moussabbir (*Modélisation 2D de la répartition des lignes de courant dans une cellule d'électrolyse de l'eau PEM-II*, avril-mai 2017). Certaines parties extraites de ces rapports, notamment celles qui décrivent le problème et la base expérimentale sont reprises dans les pages qui suivent.

Partie A: Base expérimentale

I. Description du problème

La Figure 1 montre la vue en coupe d'une cellule d'électrolyse de l'eau PEM et son schéma électrique équivalent¹. La cellule élémentaire est délimitée par deux plaques bipolaires en titane massif (5-5'). La membrane polymère (PFSA), renforcée mécaniquement par une trame en PTFE (1) est enduite de deux couches catalytiques (2 et 2') d'épaisseur et de composition différentes (nano-particules de platine déposées sur noir de carbone à la cathode pour la réaction de dégagement d'hydrogène HER et particules d'oxyde d'iridium non-supportées à l'anode pour la réaction de dégagement d'oxygène OER). L'ensemble membrane + couches catalytiques forme l'assemblage membrane-électrode (AME). L'AME est situé au centre de la cellule, entre deux distributeurs/collecteurs de courant poreux (3 = GDL en fibre de carbone à la cathode et 3' = disque de titane poreux à l'anode). Certains fabricants utilisent des poreux de titane des deux côtés. Des grilles de titane (4 et 4') sont utilisées comme espaceurs entre les plaques bipolaires et les distributeurs de courant. Elles permettent la circulation d'eau liquide et la collecte des mélanges biphasiques en production. Certains fabricants utilisent des bipolaires épaisses à « flow field ». Sur le circuit électrique équivalent de la Figure 1-b, les impédances de diffusion Z_D sont généralement très faibles (il est rare d'observer des phénomènes de transport de masse, même à forte densité de courant). Les résistances de transfert de charge et les capacités de double couche sont fonction du potentiel et donc de la densité de courant.

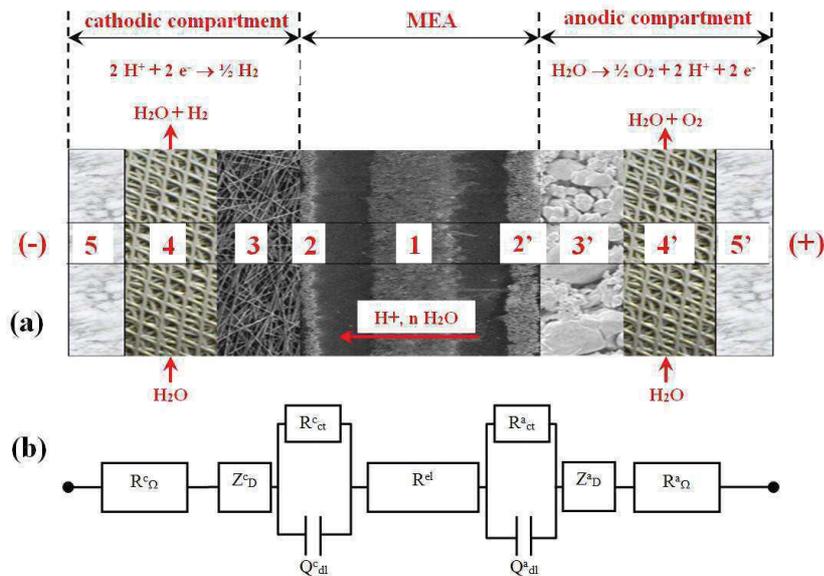


Figure 1 : (a) cellule d'électrolyse de l'eau PEM en coupe; (b) schéma électrique équivalent.

La Figure 2 montre un cliché TEM pris sur une interface anode/électrolyte². Sur cet exemple, la couche catalytique obtenue par réduction chimique d'un sel précurseur de platine est homogène et de très faible épaisseur (0,1 μm). Lorsque les couches catalytiques sont obtenues par pulvérisation d'encre catalytiques (techniques de spray), elles sont généralement plus épaisses (jusqu'à 10 μm). La microstructure de ces couches catalytiques conditionne largement le niveau de performance électrochimique. Elles doivent être poreuses pour laisser passer l'eau liquide et les gaz, et suffisamment conductrices (électroniquement et ioniquement) pour minimiser les résistances parasites et les termes dissipatifs. La plage d'épaisseur des couches catalytiques s'étale donc sur deux ordres de grandeur, de 0,1 à 10 microns environ. Le pouvoir répartiteur de ces couches peut donc varier fortement.



Figure 2 : (a) profils de concentration en Pt (—) et en Ir° (---) ; (b) image TEM d'une interface anode/membrane (source : thèse P. Millet, INPG, 1989).

Selon la nature et la porosité des distributeurs de courant pressés contre chacune des deux couches catalytiques, les points de contacts par lesquels se fait l'alimentation en courant sont plus ou moins espacés. A titre d'exemple, la Figure 3 montre une image MEB d'un collecteur de courant en titane poreux constitué de billes de titane frittées. Lorsque la difficulté qui consiste à obtenir une bonne planéité en extrême surface (première couche de

billes) est réglée, l'empreinte laissée par ce type de collecteur/distributeur à la surface externe de la couche catalytique est homogène. Cette empreinte est constituée d'un ensemble de cratères imprimés par la couche superficielle des billes de titane (Figure 4). Les différences de diamètre des cratères proviennent soit du fait que les billes ont des diamètres légèrement différents, soit du fait que la planéité de surface n'est pas tout à fait parfaite. Les crevasses observées autour des cratères correspondent aux points de collecte des gaz qui sont 'aspirés' par les pores et transportés jusqu'aux espaceurs sous l'effet du gradient de pression.

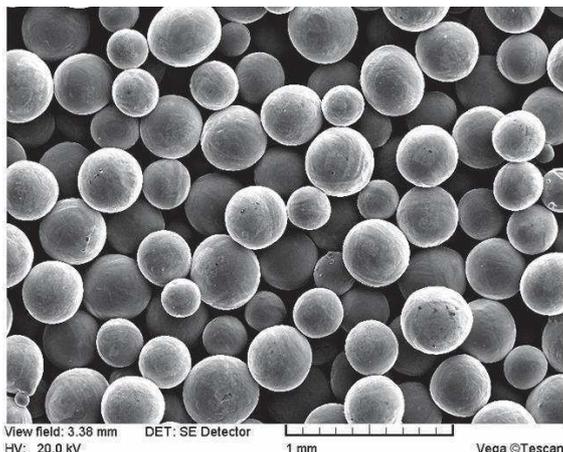


Figure 3 : Image MEB d'un collecteur de courant en titane poreux constitué de billes de 2-3 mm de diamètre

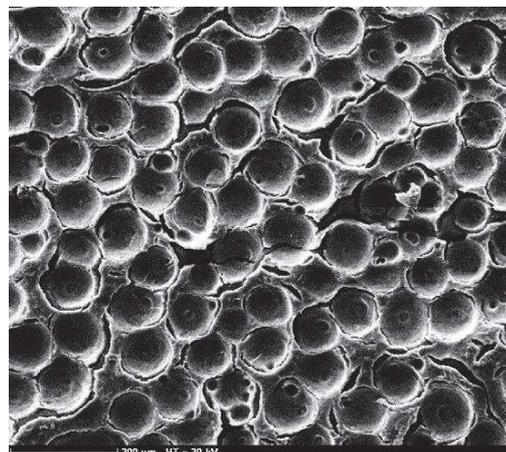


Figure 4 : Image MEB de la surface d'une couche anodique..

En supposant que les forces mécaniques de compression du poreux soient homogènes et isotropes et que les contacts entre billes métalliques et couche catalytique soient francs (absence de résistances électriques de contact), la question qui est posée est de savoir quelle est la distribution des lignes de courant dans les couches catalytiques à l'échelle micrométrique en fonction de leur épaisseur et de la morphologie des collecteurs de titane poreux utilisés comme distributeurs. La réponse à cette question permettra aussi de déterminer la résistance supplémentaire induite par une couche catalytique non-optimisée.

II. Résultats expérimentaux préalables

Les travaux de modélisation et les résultats numériques rapportés dans ce chapitre s'appuient sur une base expérimentale. Il existe dans la littérature plusieurs articles qui indiquent que la distribution des lignes de courant dans les couches catalytiques peut poser problème et reste un problème à analyser :

1. Marquage des lignes de courant

En 1986, S. Stucki *et al.*³ ont utilisé un marqueur chimique pour essayer de visualiser des lignes de courant à la cathode d'une cellule d'électrolyse de l'eau PEM. Pour cela, ils ont incorporé des ions argent (Ag^+) dans une membrane Nafion, initialement constituée de protons (H^+). Cette incorporation s'est faite par échange d'ions, par immersion de la membrane dans une solution aqueuse de chlorure d'argent. Sous polarisation de l'AME, ces ions argent sont venus se réduire et se déposer sous forme d'argent métallique à la cathode. L'observation post-mortem de l'AME par microscopie électronique à transmission de

dendrites d'argent métallique leur a permis de mettre en évidence, au moins qualitativement, l'existence de lignes de courant hétérogènes.

2. Rôle de la porosité des collecteurs de courant

En 2009, S.A. Grigoriev *et al.*⁴ ont mesuré les courbes de polarisation en fonction des caractéristiques (porosité, taille des particules) de collecteurs poreux en titane (placés de part et d'autre de l'AME), dans le but d'identifier la géométrie de poreux la mieux adaptée. Une large gamme de paramètres structuraux a été testée (cf. Table suivante) :

| No | Powder size, μm | Thickness of current collector, mm | Porosity, % | Mean pore size, μm | Gas permeability, m^2 | Specific electric resistance ρ , mOhm cm at $i = 2 \text{ A cm}^{-2}$ and $P = 50 \text{ bar}$ |
|-----------------|----------------------------|------------------------------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| 1 | 40-50 | 1.3 | 37 | 10.9 | 2.4×10^{-12} | 6.7 |
| 2 | 75-100 | 1.2 | 37 | 20 | - | 8.7 |
| 3 | 75-100 | 1.4 | 40 | 21 | 6.3×10^{-12} | 7.2 |
| 4 | 75-100 | 1.35 | 35 | 13.3 | 4.7×10^{-12} | 5.9 |
| 5 | 50-75 | 1.3 | 37 | 10.4 | 3.2×10^{-12} | - |
| 6 | 100-125 | 1.2 | 40 | 24.9 | 1.0×10^{-11} | - |
| 7 | 75-100 | 1.3 | 38 | 16.2 | 4.9×10^{-12} | 9.5 |
| 8 | 100-200 | 1.3 | 37 | 21.5 | 9.1×10^{-12} | - |
| 9 | 75-100 | 1.4 | 40 | 12 | 6.2×10^{-12} | 7.3 |
| 10 | 380-520 | 1.0 | - | 100 | - | - |
| 11 ^a | 40 | 0.8 | 28 | 8 | 4.1×10^{-13} | 9.2 |

a Powder of irregular shape.

L'impact de la géométrie des poreux sur les courbes de polarisation a été mis en évidence de manière quantitative :

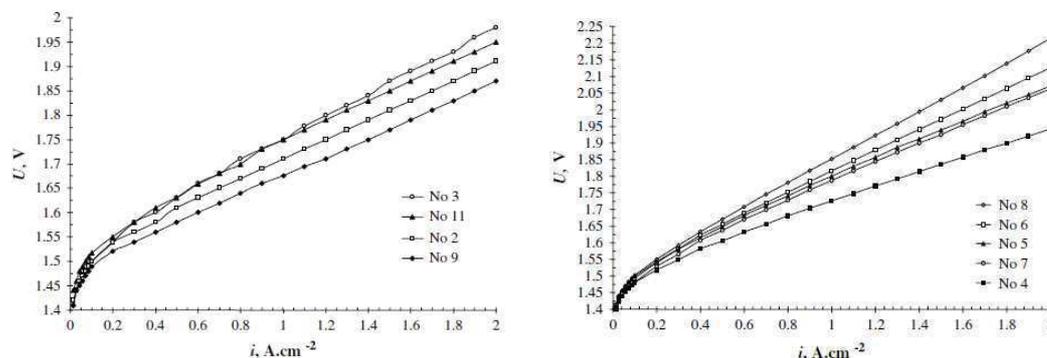


Figure 5 : Courbes courant-tension mesurées avec différents collecteurs de courant (cf. paramètres dans la table précédente), rôle de l'épaisseur de la couche catalytique

En 2016, C. Rozain *et al.*⁵ ont mesuré les courbes de polarisation à température et pression constante en fonction de la teneur en IrO_2 à l'anode (Figure 6).

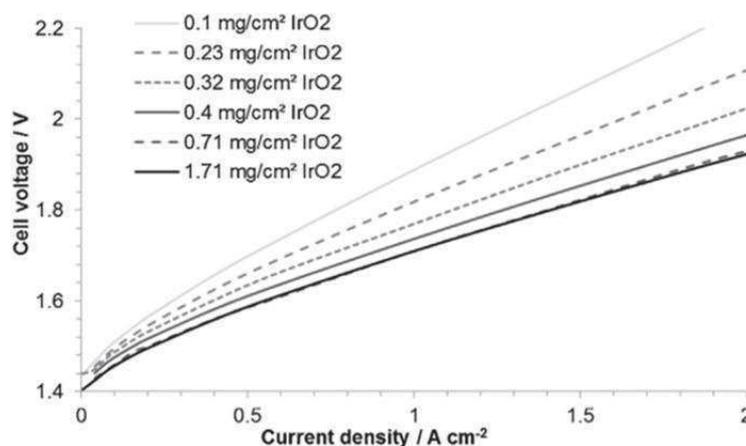


Figure 6 : Courbes de polarisation mesurées à 80°C ($P = P_{atm}$) d'AME IrO₂/Nafion115/Pt/C contenant différentes teneurs d'IrO₂.

Les résultats montrent que dans la zone d'activation, à faible densité de courant, il y a une diminution de l'activité relativement limitée, alors que la pente de la courbe augmente au fur et à mesure que le chargement diminue. L'augmentation de la pente traduit une augmentation de la résistance interne de la cellule. Cette résistance interne est la somme de trois termes (cf. Figure 1) : (i) la résistance ionique de la membrane ; (ii) la résistance électronique des internes métalliques de la cellule ; (iii) la résistance des couches catalytiques. Lorsque le chargement diminue, l'épaisseur de la couche catalytique anodique diminue alors que la distance entre les points de contact avec le poreux reste la même ; on peut donc penser que la couche fine ne permet pas de ré-homogénéiser les lignes de courant et que celles-ci (perpendiculairement à la membrane) sont de moins en moins homogènes.

Partie B: Description du modèle

I. Introduction

L'existence de contacts électriques ponctuels entre les poreux de titane et les couches catalytiques (anode et cathode), est susceptible d'entraîner des distributions de courant hétérogènes à l'échelle micrométrique. La structure des couches catalytiques, ses caractéristiques géométriques (épaisseur, écartement des points de contact) et ses propriétés électrochimiques (conductivité électronique, conductivité ionique et transfert de charge) ne sont pas nécessairement adaptées ou suffisantes pour assurer un écoulement homogène, et la répartition des lignes de courant peut changer de manière significative. Le rôle répartiteur de la membrane est probablement important (compte tenu notamment de la différence d'épaisseur avec les couches catalytiques mais aussi du fait de la différence de conductivité électrique. Mais il est possible que cet effet attendu ne ré-homogénéise les lignes qu'à une distance (à déterminer) plus ou moins éloignée du plan d'interface entre les couches catalytiques et la membrane. L'information intéressante est difficile à collecter à ces échelles (cf. partie A). L'approche numérique, *a fortiori* lorsqu'elle conduit à une confrontation convaincante avec l'expérience, permet une meilleure compréhension des phénomènes. Même si la méthode de résolution des équations caractéristiques par éléments finis est bien adaptée à l'analyse multi-physique dans des espaces spatialement anisotropes (c'est le cas ici avec des épaisseurs de couches catalytiques faibles, entre 1 et 10 μm , devant l'épaisseur de la membrane, entre 150 et 200 μm), le temps de calcul est un paramètre pratique important. En s'appuyant sur la symétrie de la cellule, notre démarche a consisté à développer un modèle numérique simple, à deux dimensions. Cette approche simplifiée a le mérite de réduire la taille de la cellule élémentaire et de permettre le calcul de courbes de polarisation (de 0 à 4 A.cm⁻²) dans des temps raisonnables (< 30 minutes par run). La résolution conduit à un champ de potentiel discret sur l'espace 2D discrétisé. L'outil logiciel utilisé (COMSOL) permet, par interpolation, d'en déduire la répartition en courant. Il s'agit d'une répartition dite secondaire, qui prend en compte la conductivité intrinsèque des phases, mais aussi le transfert de charges. Une répartition de type tertiaire, prenant en compte d'éventuelles limitations cinétiques par transport de matière (en arrivée ou en sortie) a été écartée car de telles limitations n'ont jamais été mises en évidence de manière convaincante dans les cellules d'électrolyse de l'eau PEM. Une interface graphique colorée permet le rendu des résultats sous une forme facilitant l'interprétation. Grâce à des

marqueurs bien positionnés, le logiciel permet l'extraction facile des principaux termes de la tension de cellule, et notamment la contribution séparée des deux couches catalytiques, afin d'évaluer leur pouvoir répartiteur.

L'objectif principal de notre étude était donc de déterminer :

1. l'impact de la taille des pores et des grains du poreux de titane dans la distribution du courant à la surface de la couche active, puis sa redistribution dans l'épaisseur ;
2. les conditions concrètes de cette ré-homogénéisation dans l'électrode, selon ses caractéristiques géométriques et physico-chimiques.

Nous avons ainsi défini un facteur de répartition qui sert à mesurer le pouvoir répartiteur de la couche. Les résultats issus de ce chapitre ont été en partie présentés lors d'une conférence internationale⁶, et font l'objet d'une publication à paraître.

II. Description détaillée du modèle

1. Hypothèses simplificatrices

1.1. *Fluidique et mécanique*

Dans un souci de simplification et de facilité/rapidité des calculs, nous avons construit notre modèle sur un ensemble d'hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur les aspects électriques et électrochimiques. La première et principale hypothèse simplificatrice du modèle est donc l'absence de prise en compte des phénomènes fluidiques et/ou mécaniques dans les calculs. Plusieurs études publiées dans la littérature se sont déjà intéressées au couplage électrochimie/fluidique/mécanique et à la détermination de leur impact sur les performances globales, mais jamais à une échelle aussi locale, avec les objectifs que nous avons décrits⁷⁻¹⁰. D'une certaine manière COMSOL permet la prise en compte et le couplage indirect entre électrochimie et mécanique. En effet, il est possible de définir la nature et la qualité des points de contacts aux différentes interfaces (par exemple entre les billes de poreux et la couche catalytique). Même si l'apport de paramètres supplémentaires peut sembler fragiliser la signification des résultats, il n'en est rien car l'ordre de grandeur de ces résistances est expérimentalement connu. En revanche, les déformations des matériaux, et l'interpénétration éventuelle de ceux-ci ne sont pas prises en compte. En d'autres termes, les cratères observés par microscopie électronique à balayage (Figure 4) sont remplacés par des lignes de contact non-déformables (l'épaisseur des couches catalytiques reste constante et homogène en tous points) mais de résistance ajustable. L'absence de problèmes fluidiques a déjà été discutée plus haut.

1.2. *Homogénéité et isotropie des poreux et de la membrane « bulk »*

En volume, les phases en contact (poreux, couches catalytiques et membrane) ont des propriétés physico-chimiques homogènes. Cela signifie surtout que les calculs ont été réalisés sans couplage thermique. Ils sont donc valides plutôt à faible-moyenne densité de courant, dans un domaine où la puissance thermique surfacique est faible. Les valeurs des paramètres physico-chimiques caractéristiques nécessaires au calcul sont extraites de la littérature. Par exemple la conductivité de la membrane¹¹. Lorsque c'est nécessaire, il peut être utile de prendre en compte l'épaisseur des poreux en titane. L'effet de la porosité sur la conductivité moyenne est pris en compte assez simplement par des relations connues de la littérature (voir plus loin). En ce qui concerne les couches catalytiques, leurs propriétés physico-chimiques sont relativement faciles à modéliser. COMSOL offre la possibilité de définir des zones (2D) correspondant à plusieurs phases percolantes. Nous avons utilisé des

mélanges de particules catalytiques et d'ionomères, voire ajouté également une troisième phase pour l'évacuation des gaz, afin d'en voir l'effet sur les calculs.

2. Le modèle numérique 2D

Le modèle numérique a été développé sous COMSOL. Ce logiciel (solveur d'équations différentielles couplées avec une interface utilisateur soignée) permet la prise en compte de phénomènes multi-physiques couplés. Son principe modulaire (assemblage de briques élémentaires fonctionnelles et de sous-fonctions à assembler, et leur utilisation dans les conditions et avec les paramètres adaptés), permet de s'affranchir de la programmation.

2.1. Modèle électrode filaire

Avant d'aborder la segmentation de l'interface poreux / couche catalytique pour s'approcher de la réalité expérimentale, nous avons tout d'abord défini un cas de référence. Il s'agit d'une cellule 2D équipée de deux électrodes filaires non-segmentées, placées de part et d'autre d'une membrane de 200 μm , entre deux amenées de courant en titane (cf.

Figure 7). La ligne bleue du haut représente la couche catalytique anodique, placée entre la membrane et la couche de transport en titane. Idem pour la cathode en bas. La tension de cellule U_{cell} est imposée entre les deux extrémités (haut et bas).

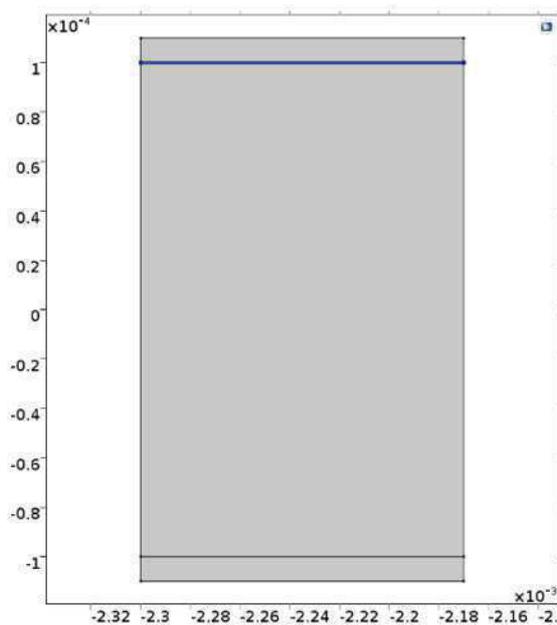


Figure 7 : Schéma de la cellule 2D à amenées de courant équipotentielles.

Afin de pouvoir correctement appliquer les conditions aux limites d'intérêt, l'approche la plus simple a consisté à appliquer deux collecteurs de courant en titane de part et d'autre de la membrane centrale, et d'imposer la condition limite électrochimique (transfert-de charge par Butler-Volmer) juste à l'interface. En fait, il existe bien une couche catalytique à chaque interface mais dans ce cas de référence, elles sont d'épaisseur faible ($< 0,1 \mu\text{m}$) devant l'épaisseur des poreux et de la membrane. Ainsi, il n'existe pas de pouvoir répartiteur latéral dans ce cas de référence. Une valeur équipotentielle est imposée comme condition aux limites sur la face externe de chacun des poreux anodique et cathodique. La différence de potentiel entre les deux faces externes des poreux correspond à la tension de cellule U_{cell} . La courbe de polarisation complète $U_{\text{cell}}(j)$ est obtenue par itération, en mode potentiostatique, en faisant varier par pas variables ΔU_{cell} (ΔU_{cell} faible aux faibles densités de

courant, dans la zone dite d'activation, et $\eta_{U_{cell}}$ plus grand aux fortes densités de courant, dans le domaine ohmique) sur tout le domaine de densité de courant j d'intérêt (de $j = 0$ à $j_{max} \approx 4,0 \text{ A.cm}^{-2}$).

2.2. Modèle à couches de transport segmentées

2.2. a) Objectifs

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la morphologie de la couche de transport en titane poreux sur la distribution de courant à l'échelle très locale, et notamment l'effet de sa segmentation (c'est-à-dire la prise en compte de sa structure poreuse émergente à l'interface avec les couches catalytiques). Comme indiqué plus haut, cela a été fait simplement, en définissant la longueur des lignes de contact et leur écartement.

2.2. b) La cellule 2D à interface segmentée

Le poreux de titane est donc modélisé non plus par un domaine continu, mais par des points de contact discrets, dont la largeur et l'espacement sont caractéristiques de la mise en forme du matériau utilisé pour fabriquer le poreux (diamètre des particules de titane utilisées). Là encore, les couches actives sont soit filaires, soit d'épaisseur non nulle (Figure 8).

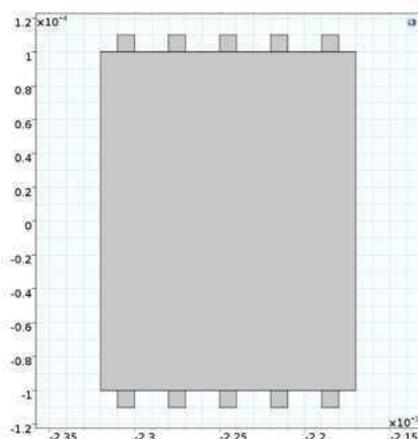


Figure 8 : Schéma de la cellule 2D avec distributeurs de courant segmentés.

2.3. Modèle électrode poreuse

Dans un troisième temps, nous avons fait varier l'épaisseur des couches catalytiques, leur structure (notamment leur porosité) et leurs caractéristiques électrochimiques. Pour cela, nous avons fixé la valeur de plusieurs grandeurs caractéristiques telles que la fraction volumique de catalyseur et d'ionomère, la porosité globale, la surface active réelle, la densité de courant d'échange. Il est ainsi possible de déterminer la contribution de chacun de ces paramètres aux performances globales, et d'analyser la sensibilité de la courbe de polarisation à leurs valeurs.

3. Equations du modèle

Les surtensions de transfert de charge à chaque interface ont été calculées par la résolution de l'équation de Butler-Volmer mono-électronique (Eq 1) généralisée aux

processus poly-électroniques et aux mécanismes à plusieurs étapes impliquant des ruptures de liaisons chimiques. Les valeurs des paramètres sont issues de la littérature.

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}} \right)$$

Eq 1

α est le coefficient de transfert de charge (pris égal à 0,5), n le nombre d'électrons, η_a et η_c les surtensions respectivement d'oxydation (anodique) et de réduction (cathodique) du couple redox (c'est-à-dire de la demi-réaction) considéré. Du fait des symétries présentes dans la cellule élémentaire, il est possible d'exprimer la tension de cellule U_{cell} indépendamment des variables d'espace (x, y, z). C'est la somme de la contribution thermodynamique standard U_0 , des surtensions de transfert de charge et de la chute ohmique $R_{\Omega} \cdot j$ due à la résistance interne R_{Ω} de la cellule:

$$U_{cell}(j) = U_0 + \eta_a(j) + \eta_c(j) + R_{\Omega} \cdot j(j)$$

Eq 2

L'équation Eq.2 peut être généralisée à toute température et toute pression de fonctionnement. La résistance interne de la cellule peut être décomposée en la somme des résistances R_k de chacun des internes (conduction ionique pour la membrane PFSA et conduction électronique incluant des résistances de contact plus ou moins fortes pour les composants métalliques) :

$$U_{cell}(T, P) = U_0(T, P) + j \cdot \sum_{k=1}^n R_k(T, P) + \eta_a(T, P) + \eta_c(T, P)$$

Eq 3

Dans l'équation Eq.3, R_k désigne les résistances des différents internes, T et P la température et la pression de fonctionnement, η_a la surtension de transfert de charge liée à l'OER et η_c la surtension de transfert de charge liée à l'HER. Compte tenu du fait que les densités de courant d'intérêt sont élevées (> quelques dizaines de mA.cm⁻²), les équations de Butler-Volmer appliquées à chaque demi-réaction peuvent être simplifiées en négligeant les termes retour. Les surtensions η_a et η_c s'écrivent :

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{j}{j_{0,a}}\right)$$

Eq 4

$$\eta_c = b_c \log\left(\frac{j}{j_{0,c}}\right)$$

Eq 5

Où b_a et b_c correspondent aux pentes de Tafel anodiques et cathodiques (forme généralisée de Butler-Volmer appliquée aux processus à étapes multiples). Ces paramètres sont des caractéristiques intrinsèques de la cinétique et des propriétés de chaque électrode ; ils et sont également accessibles numériquement par :

$$b_a = \frac{RT \ln(10)}{\alpha n F} \quad b_c = -\frac{RT \ln(10)}{(1-\alpha) n F}$$

La densité de courant d'échange $j_{0,i}$ en A.cm⁻² est définie par :

$$j_{0,i} = j_0 \times r_f$$

où j_0 est la densité de courant d'échange par cm² d'aire géométrique (A.cm⁻² géométriques) et r_f le facteur de rugosité en cm² réels / cm² géométriques.

L'équation Eq 3 permet, par identification paramétrique avec les courbes expérimentales, de déterminer les paramètres cinétiques de surtension, qui sont ensuite entrés dans le sous-modèle numérique pour calculer la densité de courant. Le poids relatif des différents termes de la tension de cellule (Eq 2) dans le cas d'une électrolyse de l'eau PEM est illustré sur la Figure 11.

4. Facteur de répartition

Afin de pouvoir mesurer l'influence de divers paramètres, nous avons défini une figure de mérite, dont l'intérêt est de faciliter la comparaison des résultats. Cette figure de mérite est destinée à quantifier le pouvoir répartiteur de la couche active anodique ou cathodique. Elle est définie comme le rapport des valeurs calculées locales de la surtension dans la couche active et de la chute ohmique à travers celle-ci (f est calculé pour chaque point de potentiel sorti du modèle) :

$$f = \frac{\text{surtension}}{\text{chute ohmique}}$$

La surtension caractérise la réactivité de l'interface électrode/électrolyte, et traduit la plus ou moins bonne accessibilité des réactifs aux points de triple contact. La chute ohmique est décomposée en une contribution électronique (due au chemin parcouru par les électrons dans le matériau conducteur électronique), et une contribution protonique (due au chemin parcouru par les protons dans l'ionomère), concernant les parties de ces matériaux contenues exclusivement dans la couche catalytique. Le facteur f permet donc de quantifier la prépondérance de la surtension sur la chute ohmique totale. Dit autrement, pour un facteur f grand, la surtension devient largement limitante dans le transfert de charge, quel que soit le chemin emprunté et donc la chute ohmique, et tous les sites réactionnels sont équi-actifs. Pour un facteur f petit, la chute ohmique devient importante, et les sites réactionnels éloignés des points d'apport du courant sont défavorisés par la résistivité du chemin d'accès, pouvant devenir limitante pour certains.

L'évaluation comparative du facteur f donne donc une indication sur la capacité de la couche catalytique à répartir les lignes de courant dans le plan. Dans chaque cas, le facteur f est calculé pour l'anode et la cathode, à 1,7 V et à 2,0 V.

Partie C: Résultats et discussion

I. Cas de référence : equipotentielle filaire

Il s'agit du cas numérique simple qui sert de référence et donne des résultats faciles à comparer avec les résultats issus d'équations analytiques. Les valeurs des différents termes constitutifs de la tension de cellule U_{cell} issus des calculs analytiques/numériques sont représentées sur la Figure 11.

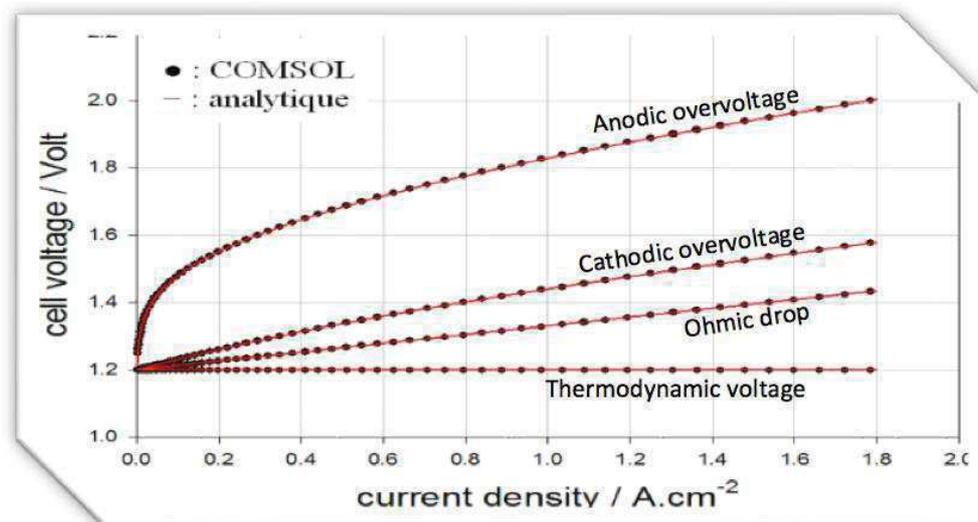


Figure 9 : Courbe courant – tension d'électrolyse de l'eau PEM type, décomposée en ses différents termes. Comparaison des calculs analytiques (Equation 3) et numériques dans le cas de l'équipotentielle filaire.

Les deux méthodes (analytiques et numériques) donnent les mêmes résultats au microvolt près. Cela démontre que le maillage utilisé pour la résolution numérique est bien adapté et que la cellule numérique utilisée, avec son jeu de conditions aux limites, représente bien la cellule PEM.

II. Modèle à couches de transport segmentées

Dans ce cas de figure, les couches catalytiques sont continues, de très faible épaisseur, et les amenées de courant sont segmentées pour simuler l'apparition de points de contact discrets entre la couche de transport et les couches actives. Les calculs ont tous été réalisés sur la même cellule numérique, un rectangle 2D de 200 μm d'épaisseur représentant la membrane PEM, avec deux couches catalytiques (électrodes) continues et d'épaisseur variable, de part et d'autre de la membrane. Des zones 2D discrètes de 10 μm d'épaisseur, de largeur « L » et espacés d'une distance « d » variable figurent les grains de surface des poreux de titane (contrairement à la figure 1, les calculs ont été faits en utilisant des poreux de titane de chaque côté de l'AME). Le premier et le dernier segment sont placés à une distance $d/2$ du bord de la cellule numérique (effet miroir pour assurer la périodisation). Les simulations ont été réalisées pour des valeurs de d comprises entre 10 et 300 μm , et pour des valeurs de largeur L comprises entre 10 et 120 μm . Ces valeurs et les couples (L ; d) utilisés sont issus d'observations MEB de différents types de poreux ou de valeurs de la littérature¹² elles-mêmes obtenues expérimentalement.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre un résultat type : les distributions en potentiel (gradient de couleur) et en courant (lignes noires d'interpolation d'équipotentielles) calculées par le modèle pour une distance $d=20\mu\text{m}$ et une largeur $L=80\mu\text{m}$ (couche catalytique d'épaisseur quasi nulle). Un des premiers résultats qualitatifs qu'il est possible de tirer de cette représentation est le pouvoir répartiteur limité de la membrane Nafion® : en effet, la parallélisation des lignes de courant n'intervient qu'à une distance de plusieurs microns de la ligne d'interface électrochimique.

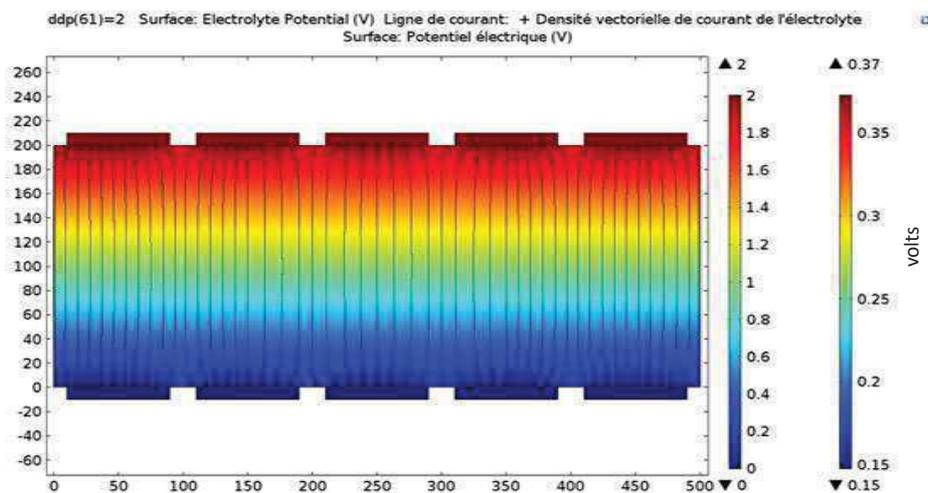


Figure 10 : Distribution des lignes de courant et distribution surfacique du potentiel (échelle de gauche en volts) dans le cas d'équipotentiellées segmentées ($L=80 \mu\text{m}$; $d=20 \mu\text{m}$). Cas d'une couche catalytique filaire, et une tension de cellule $U_{\text{cell}} = 2,0\text{V}$.

1. Rôle de la morphologie de la couche de transport

Afin de faciliter la comparaison des résultats issus des différentes simulations, nous avons choisi deux manières de représenter les résultats : (i) les courbes de polarisation courant-tension classiques ; (ii) la variation de la densité de courant moyenne à travers la cellule en fonction des paramètres d'intérêt, pour deux valeurs particulières de tension de cellule (2,0V et 1,7V) d'intérêt (basse et haute densité de courant). L'ensemble des résultats obtenus sont décrits dans les paragraphes suivants.

1.1. Rôle de la distance entre les points de contact

Les calculs présentés ici ont été obtenus avec des couches catalytiques continues, d'épaisseur variable. Rappelons que la référence est le modèle filaire avec des couches catalytiques d'épaisseur nulle (l'équation de Butler-Volmer est imposée comme condition aux limites à l'interface poreux/membrane). Dans ce cas, il n'y a pas de chute ohmique dans les couches ni de problème de ré-homogénéisation des lignes de courant dans leur épaisseur. La distance entre les points de contact correspond plus ou moins au diamètre moyen des pores émergents à la surface du poreux. Nous avons fait varier cette distance tout en conservant leur largeur ($L = 80\mu\text{m}$) constante. Ainsi, en augmentant la distance « d » entre les points de contact, la proportion de surface couverte (donc la conductivité électrique) diminue. Les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour le cas de référence ($d = 0$). Plus la valeur de « d » augmente, plus la cellule devient résistive du fait de la distribution hétérogène du courant.

Regardons dans le détail les résultats numériques obtenus avec des couches catalytiques filaires (épaisseur nulle). Nous constatons (Figure 11-a) qu'effectivement la densité de courant moyenne dépend fortement de la distance entre les points de contact, surtout à hauts potentiels. Elle décroît de manière quasi-linéaire lorsque le paramètre « d » augmente. En ce qui concerne les courbes de polarisation complètes (Figure 9-b), la forme varie peu dans les domaines d'activation ($j < 0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) mais les pentes sont très différentes dans les domaines ohmiques ($j > 0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) : la pente augmente proportionnellement avec l'espacement « d » entre points de contact.

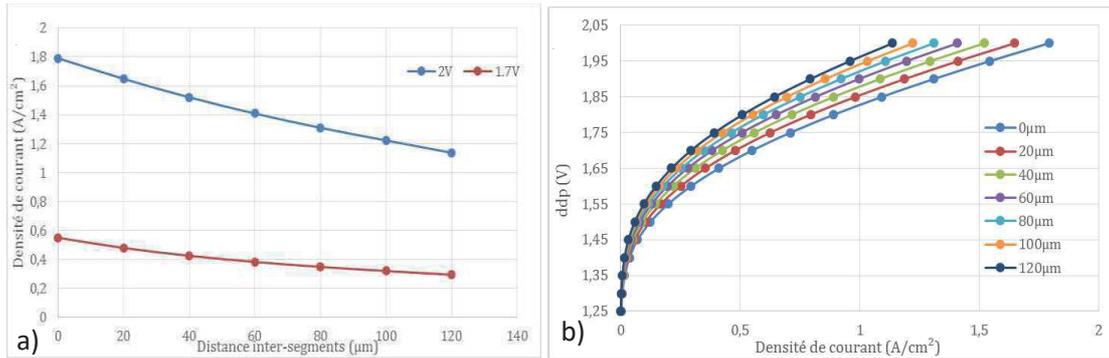


Figure 11 : a) Evolution de la densité de courant en fonction de la distance entre les points de contact pour les 2 potentiels de référence dans le cas d'une couche active d'épaisseur nulle ; b) Courbe de polarisation pour des distances entre les points de contact.

Le graphe des surtensions anodiques et cathodiques en fonction de la distance inter-segment « d » (Figure 12-a) montre que les surtensions anodiques et cathodiques moyennes varient faiblement avec l'espacement. Lorsque la distance entre les points de contact est grande (collecteurs de courant très poreux), le fait que les surtensions moyennes restent constantes signifie qu'elles jouent un rôle répartiteur du courant dans l'épaisseur des couches catalytiques et compensent l'augmentation de résistance moyenne liée à l'espacement. De ce fait, la distribution de courant, très hétérogène au niveau des points de contact électriques lors d'une distribution primaire par le poreux, est partiellement ré-homogénéisée avant l'interface avec la membrane du fait de la distribution secondaire au sein de la couche catalytique. Le graphe de la résistance ohmique totale en fonction de la distance caractéristique inter-segment « d » (Figure 12-b) montre une variation linéaire, toutes choses égales par ailleurs.

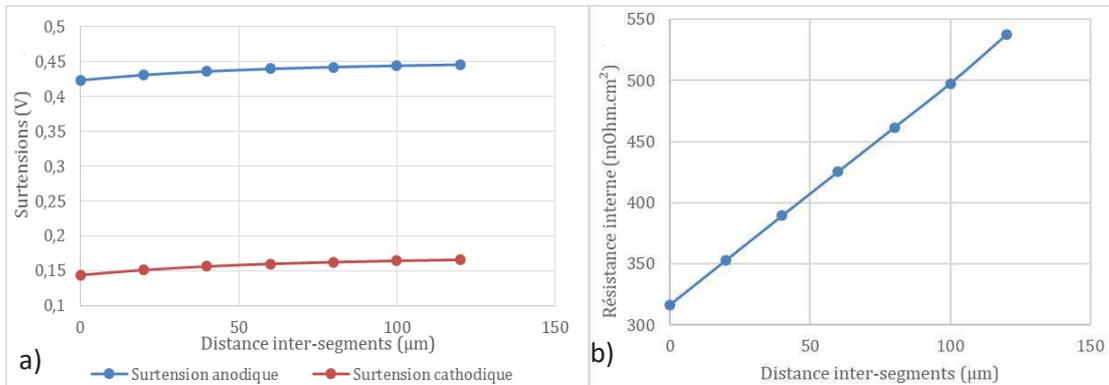


Figure 12 : Graphes de a) les surtensions anodique et cathodique et b) la résistance de contact en fonction de la distance entre points de contact (calculs réalisés pour $U_{cell} = 2 V$).

Ces résultats montrent que la densité de courant globale décroît moins rapidement que la distance entre points de contact (c'est-à-dire avec le complément de la surface conductrice). Cela signifie que la densité de courant locale, au niveau des points de contact, est plus élevée que celle qui existe dans les zones en absence de contact direct avec le poreux de titane. Cela nous amène à conclure qu'il se produit un échauffement local par effet Joule plus marqué au niveau des points de contact (on parle de point chaud).

Lorsque l'on augmente l'épaisseur des couches catalytiques (épaisseur 1μm de chaque côté) et donc la quantité de sites catalytiques, les densités de courant moyennes augmentent (Figure 11-a à comparer à la Figure 9-a). Les performances globales sont améliorées (Figure 11-b à comparer à la Figure 9-b). Ces résultats confirment les conclusions

déduites des calculs réalisés sur des couches filaires, et démontrent que les surtensions ont bien un rôle répartiteur latéral.

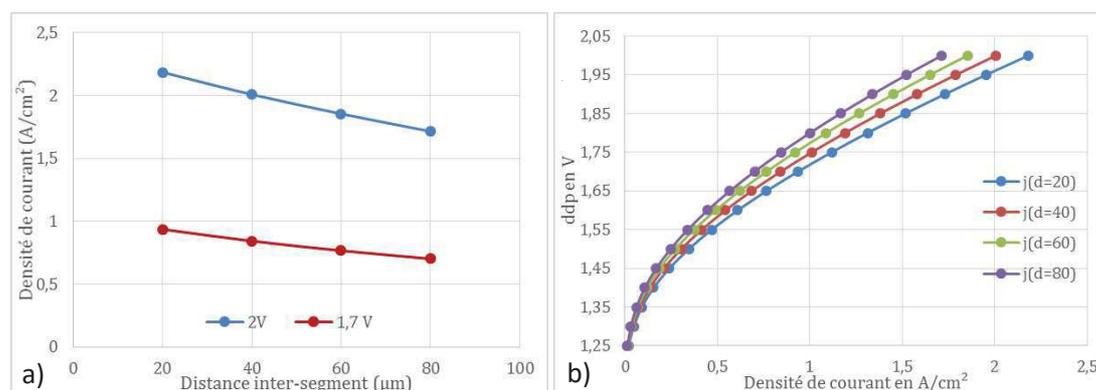


Figure 13 : a) Evolution de la densité de courant en fonction de la distance entre les points de contact pour les 2 potentiels de référence dans le cas d'une couche active d'épaisseur 1µm ; b) Courbe de polarisation pour différentes distances entre les points de contact.

Le calcul du facteur de répartition f défini plus haut confirme l'influence des surtensions (Figure 14) particulièrement à l'anode, et va dans le sens d'une réduction de l'espace entre les points de contact. Les faibles surtensions à la cathode montrent un effet en valeur absolue beaucoup moins marqué, mais une variation relative identique.

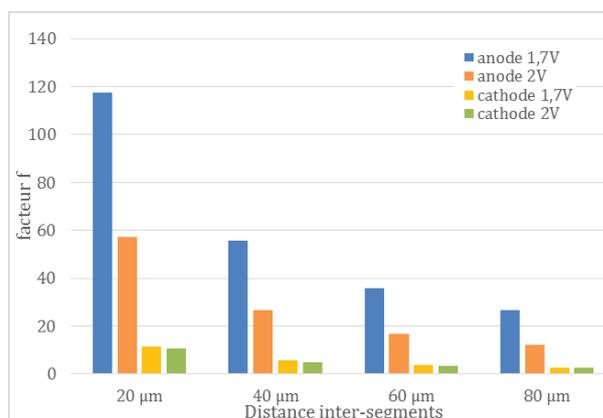


Figure 14 : Facteur f en fonction de la distance entre les points de contact.

1.2. Rôle de la largeur des points de contact

La largeur des points de contact est proportionnelle à la taille moyenne des particules de surface des poreux. Les calculs réalisés avec des largeurs de contact variables permettent donc en principe d'optimiser la taille de ces particules. Nous avons fait varier cette largeur tout en conservant une distance constante entre les points de contact (40µm). En augmentant la largeur des points de contact, nous diminuons leur nombre rapporté à la surface, et la proportion de surface couverte augmente. Les fluides circulent à travers des zones non-couvertes.

La première simulation a été faite pour une couche catalytique d'épaisseur nulle. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figure 15 et 16. Ils montrent que la pente de la partie linéaire des courbes de polarisation à forte densité de courant (c'est à dire la résistance ohmique de la cellule) et la densité de courant n'évoluent quasiment plus au-delà d'une valeur de 30 à 50µm. Autrement dit, le contact électrique est quasiment optimal quelle que soit la taille des particules supérieure à ce seuil. Il n'est donc pas nécessaire

d'utiliser de larges particules de titane pour favoriser ce contact. Ceci peut s'expliquer par la bonne conductivité électrique du métal par rapport à l'oxyde de la couche active, qui devient la phase électriquement limitante.

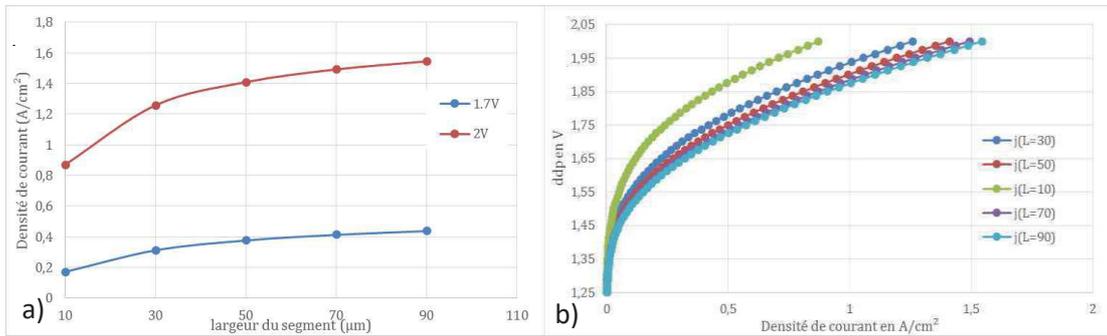


Figure 15: a) Evolution de la densité de courant en fonction de la largeur des points de contact pour les 2 potentiels de référence dans le cas d'une couche active d'épaisseur nulle ; b) Courbe de polarisation pour des largeurs de points de contact variables de 10 à 90µm ($d=40\mu\text{m}$) dans le cas d'une couche active d'épaisseur nulle.

Une simulation a été réalisée avec une couche catalytique de 1 µm d'épaisseur. Le même comportement est observé (Figure 16), à la différence près de la valeur absolue de la densité de courant atteinte, ce qui confirme la validité de l'interprétation proposée.

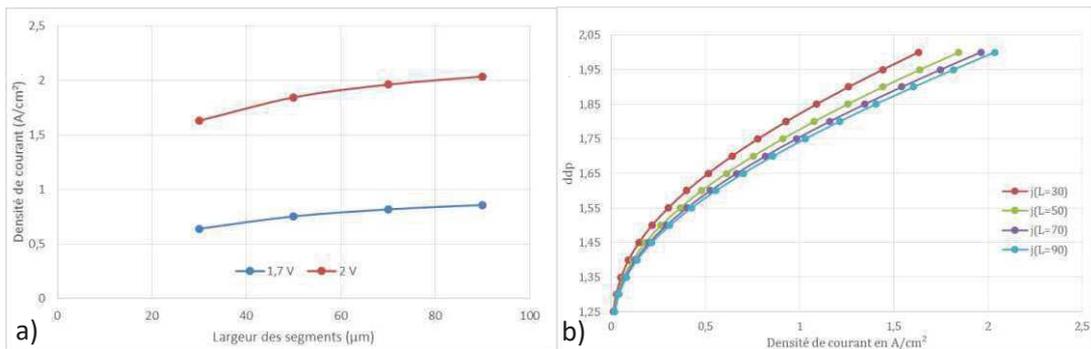


Figure 16: a) Evolution de la densité de courant en fonction de la largeur des points de contact pour les 2 potentiels de référence dans le cas d'une couche active de 1µm ; b) Courbe de polarisation pour des largeurs de points de contact variables de 10 à 90µm ($d=40\mu\text{m}$) dans le cas d'une couche active de 1µm.

Nous avons représenté sur la Figure 17 l'évolution des surtensions et de la résistance globale de cellule en fonction de la largeur des points de contact. Nous constatons une diminution logique de cette résistance lorsque la surface de contact s'accroît, jusqu'à atteindre une valeur minimale. Ceci explique les résultats des graphes précédents. Les surtensions constantes montrent à nouveau l'invariance de l'électrochimie avec la morphologie de la couche de transport poreuse.

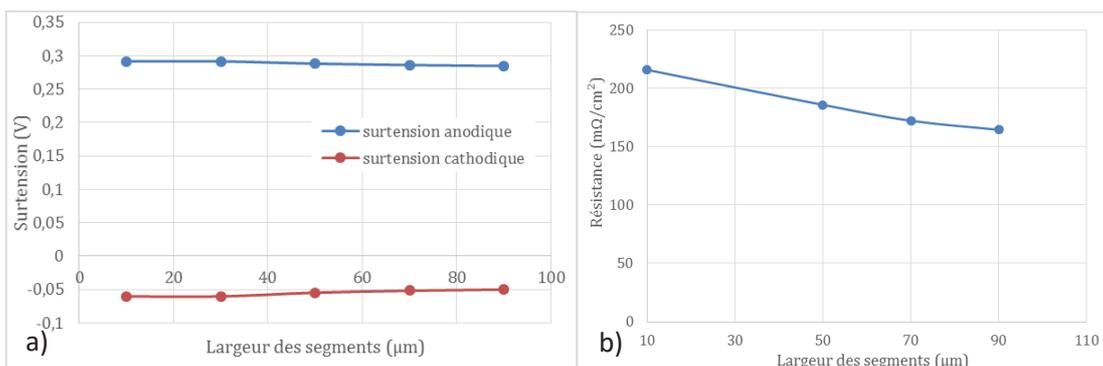


Figure 17: a) Surtensions anodique et cathodique et b) Résistance de contact, pour la tension de référence de 2 V et en fonction de la largeur des points de contact.

L'évaluation du facteur f nous conduit aux mêmes conclusions en ce qui concerne le rôle des surtensions dans la répartition du courant, et l'intérêt d'un rapprochement des grains dans les poreux (Figure 18).

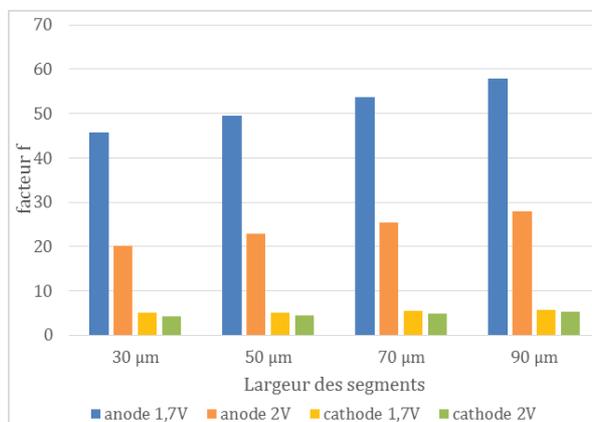


Figure 18: Facteur f en fonction de la largeur des points de contact.

1.3. Points de contacts irréguliers

En pratique, les poreux ont une géométrie de surface irrégulière, et présentent une distribution de la largeur des points de contact autour d'une valeur moyenne. Il est possible, à l'aide du modèle numérique utilisé, d'introduire une structure irrégulière et de voir l'effet sur la distribution des lignes de courant. Un tel exemple est représenté sur la Figure 19.

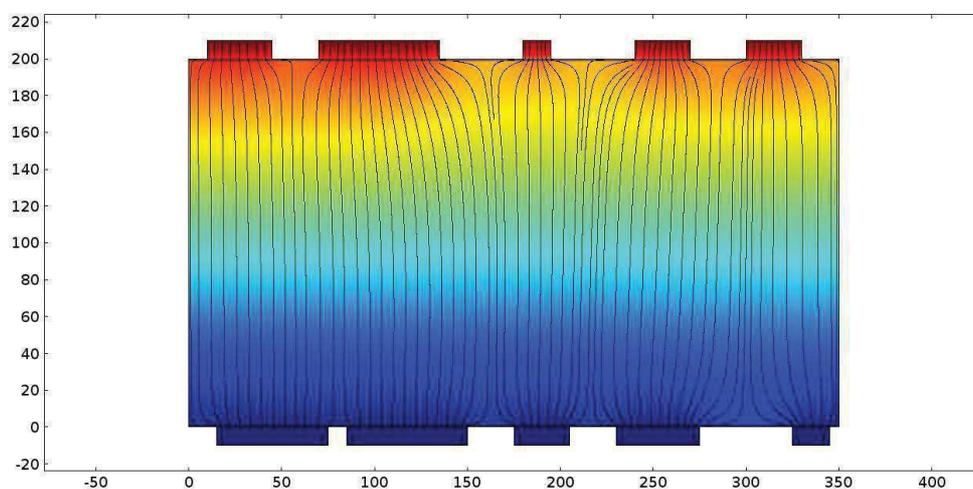


Figure 19: Répartition des lignes de courant dans l'AME et surfaces équipotentielles

Dans ce cas de figure, comme dans les cas précédents, nous constatons que la membrane ne joue qu'un rôle limité dans l'homogénéisation des lignes de courant : ce n'est qu'au-delà de 20 microns environ que les lignes deviennent parallèles et d'iso-densité.

Nous avons réalisé une série de sept simulations avec des distributions aléatoires de largeur des points de contact afin de multiplier les cas de figure. La moyenne et l'écart-type de chaque paramètre ont été calculées pour les 7 séries. La plus grande variation est observée sur la densité de courant, avec un maximum de 5,8% de déviation à 2 V (environ $3\text{A}/\text{cm}^2$). Les écart-types sur les surtensions calculées sont négligeables, avec 0,24% de déviation pour la surtension anodique, et insignifiante pour celle à la cathode.

III. Morphologie des couches catalytiques

Après avoir analysé l'impact de la structure des couches de transport (continues ou discrètes), nous avons cherché à déterminer quel pouvait être le rôle des différentes propriétés des couches catalytiques sur leur pouvoir répartiteur, ainsi que le rôle des surtensions. Une analyse détaillée du rôle de chaque variable d'entrée nous a permis de mettre en évidence des évolutions très similaires pour des paramètres distincts. Nous avons alors approfondi l'étude afin de déterminer les corrélations entre paramètres. Dans les paragraphes qui suivent, le poreux de titane est considéré comme continu, et le contact électrique comme uniforme. L'étude de tous les paramètres peut être rapportée à un cas « central » ou « de référence », point de départ de chaque étude spécifique. Il est précisé dans la table suivante.

| | Epaisseur (μm) | Surface active (m^{-1}) | Fraction volumique IrO_2 (%) |
|---------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Anode | 5 | 10^6 | 33 |
| Cathode | 3 | 10^6 | 33 |

1. Corrélations

1.1. Facteur de rugosité et surface active

La première corrélation établie concerne le lien entre facteur de rugosité et surface active. Il est intuitif de penser qu'en doublant la valeur de la surface développée S (aire d'interface entre les particules electrocatalytiques en percolation et l'électrolyte à conduction protonique), ou qu'en doublant sa rugosité, le résultat sera le même sur la courbe de polarisation. C'est ce que montre la Figure 20 sur laquelle sont tracées deux courbes de polarisation obtenues à partir d'un cas référence, dans lesquelles nous avons multiplié par 10 soit le facteur de rugosité de l'anode, soit la surface active totale de l'anode (les caractéristiques de la cathode sont les mêmes dans les deux cas). Les deux courbes sont parfaitement superposées jusqu'à $4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

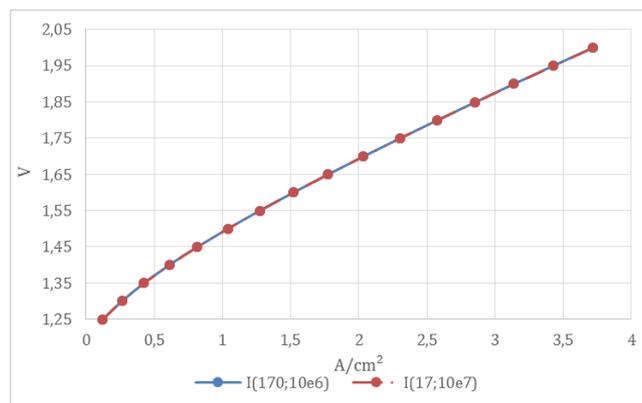


Figure 20 : Courbes de polarisation obtenues pour 2 couples de paramètres (facteur de rugosité ; surface active) agissant finalement de manière identique sur le résultat.

1.2. Porosité et fraction volumique

Nous avons également regardé le rôle de la porosité et de la fraction volumique des différentes phases (principalement catalyseur et électrolyte) présentes dans les couches catalytiques. Expérimentalement, ces deux valeurs sont ajustées en réglant la composition des encres utilisées pour la formation des couches catalytiques (cf Chapitre 2). La somme des fractions volumiques du catalyseur et de l'électrolyte doit être strictement inférieure à un. Le complément à un représente la fraction volumique non remplie, c'est-à-dire la porosité ouverte par laquelle transitent les gaz et l'eau. Cette dernière est donc définie indirectement lors de la définition de la composition de l'électrode. Les valeurs de fractions volumiques des différentes phases doivent répondre à une contrainte majeure : assurer la percolation de chacune des phases. Tant que cette condition est satisfaite, l'impact sur les performances reste secondaire.

2. Epaisseur

L'épaisseur des couches catalytiques est également un paramètre clé dans la morphologie de la couche active. Elle est directement reliée à la valeur du chargement catalytique. Les mesures ont montré qu'au-delà d'un chargement « plafond » d'environ 2,0 mg/cm², parfois moins¹³, les performances électrochimiques demeurent inchangées. Il est probable que ce chargement maximum corresponde à une épaisseur maximale au-delà de laquelle les sites catalytiques sont trop éloignés de la membrane massive et donc du pôle opposé, et que la résistance électrique en série qui les relie à la membrane massive les rend peu actifs voire inactifs. L'objectif de nos simulations a été de déterminer le pouvoir répartiteur de l'épaisseur des couches catalytiques. Pour les calculs, nous avons utilisé des épaisseurs de 1, 3 et 5 μm, pour l'anode et la cathode. Cela correspond à des chargements assez faibles, mais permet d'observer l'effet répartiteur dès les faibles épaisseurs, cas où les variations sont vraisemblablement les plus marquées. La Figure 21 montre l'évolution des courbes de polarisation en fonction de l'épaisseur des couches catalytiques. La première conclusion est que le chargement de la couche cathodique joue un rôle tout aussi important que celui de la couche anodique, compte tenu du gain de performances apporté par l'augmentation de l'épaisseur. Les surtensions sont plus élevées à l'anode qu'à la cathode, et nous observons surtout qu'elles diminuent lorsque l'épaisseur augmente, quelle que soit l'électrode, et dans des proportions similaires. Cette diminution provient du fait qu'en augmentant le nombre de sites actifs (via le chargement), le nombre de sites rapidement accessibles augmente aussi, ce qui facilite la réaction et abaisse la surtension globale.

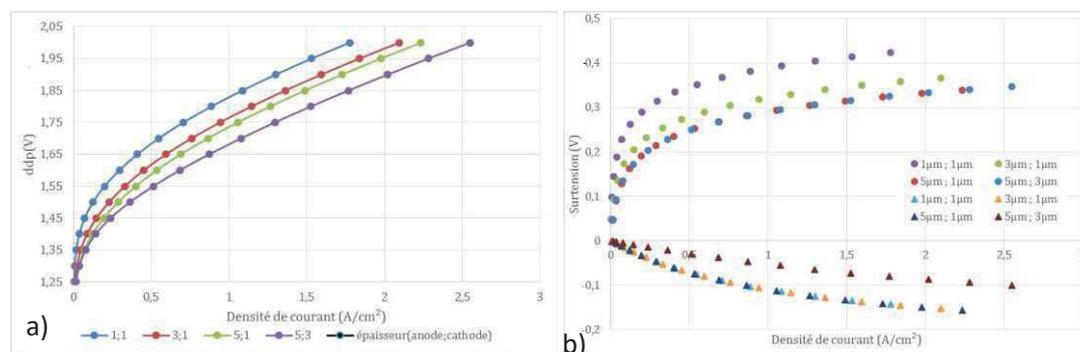


Figure 21 : a) Courbes de polarisation en fonction de l'épaisseur des couches anodiques et cathodiques. (Les couples de valeurs correspondent à (épaisseur anode ; épaisseur cathode) en μm ; b) Contribution des différentes épaisseurs de couche catalytique sur les surtensions anodiques (•) et cathodiques (Δ) (nomenclature : « épaisseur anode ; épaisseur cathode »).

Le calcul du facteur f permet de déterminer le rôle des différents facteurs (Figure 22). Tout d'abord, l'amplitude des valeurs absolues montre que l'épaisseur possède bien un

pouvoir répartiteur. Ensuite, comme le laissait penser la Figure 21-b, le facteur f évolue en sens inverse de l'épaisseur. Cette évolution est autant prononcée (en relatif) à l'anode qu'à la cathode.

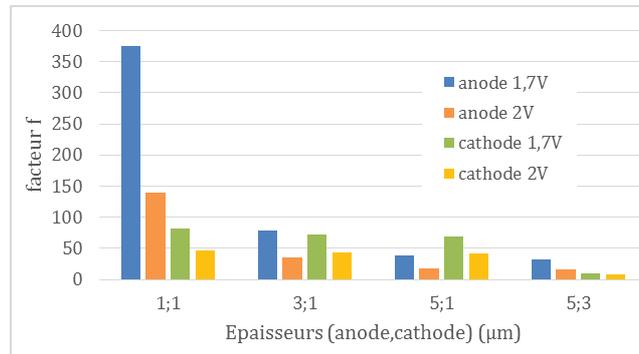


Figure 22 : Facteur f en fonction de l'épaisseur pour une Surface active de $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$, (%vol=33; 33).

L'augmentation de l'épaisseur des couches catalytiques (et par extension des chargements et de la densité de sites catalytiques), est bénéfique car elle réduit la valeur absolue de la surtension. Les faibles valeurs de surtensions cathodiques prouvent, comme attendu, que les hétérogénéités de distribution de densité de courant y sont plus marquées qu'à l'anode.

3. Surface active

L'augmentation de la surface développée et donc de la rugosité (cf. précédemment) des particules catalytiques conduit à une augmentation de la densité volumique de sites catalytiques. Cette activité catalytique volumique accrue permet généralement de réduire les chargements, et donc les épaisseurs, ce qui va directement dans le sens de ce qui a été démontré ci-dessus. Nous avons alors cherché à déterminer si la surface active a le même impact direct que l'épaisseur sur les surtensions et sur la figure de mérite. La Figure 23 permet également de comparer quantitativement l'impact respectif de l'épaisseur et de la surtension. Elle montre les contributions de différentes surfaces actives anodiques sur la surtension anodique. La surface active cathodique est maintenue constante à 10^6 m^{-1} . Nous voyons clairement l'effet d'une faible surface électrochimique anodique, qui génère de fortes surtensions d'OER en raison de la rareté des sites réactionnels. A noter les fortes amplitudes de variation de la surtension, plus de 100mV d'écart lorsque la surface active passe de 10^6 à 10^7 m^{-1} (ordre de grandeur des surfaces électrochimiques réelles) et jusqu'à 500mV pour une surface spécifique anormalement faible.

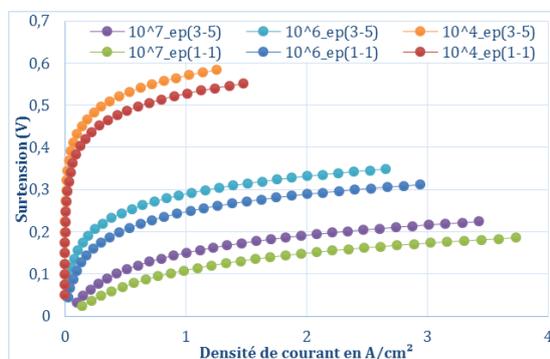


Figure 23 : Influence de différentes surfaces actives (en m^{-1}) et de l'épaisseur des couches catalytiques sur la surtension anodique (%vol=33; 33). L'unité correspond à une surface développée dans un volume, soit des m^2/m^3 .

En conséquence, l'effet sur le facteur f est lui aussi marqué, comme le montre la Figure 24. Sur cette figure, les résultats de deux séries de calculs réalisés avec deux épaisseurs différentes sont représentés. La cathode, avec une valeur faible et stable, a donc un pouvoir répartiteur limité dans tous les cas de figure.

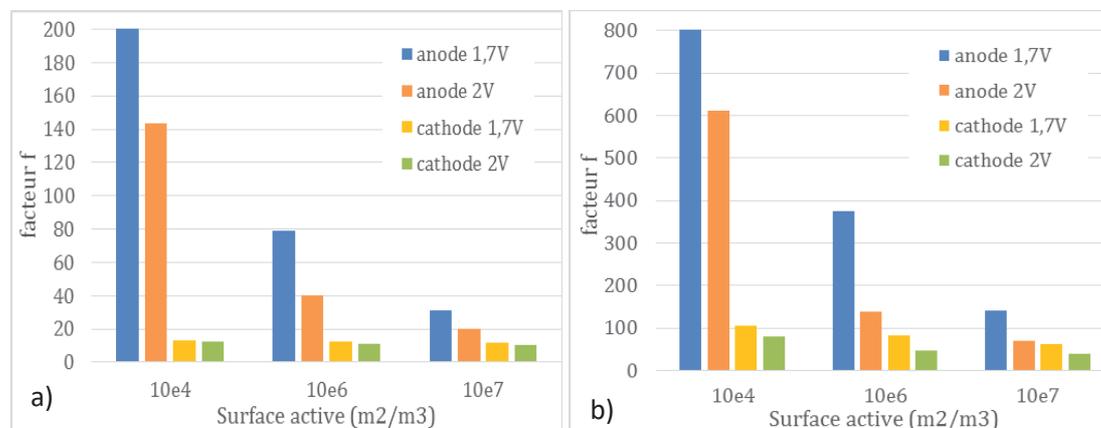


Figure 24 : Facteur f en fonction de la surface active anodique pour des épaisseurs (anode ; cathode) de a) (5 ; 3) μm et b) (1 ; 1) μm (%vol=33 ; 33).

4. Rôle des fractions volumiques dans les couches catalytiques

Expérimentalement, les performances optimales sont obtenues pour un ratio massique catalyseur/ionomère de 10 :1. Autrement dit la teneur en masse d'ionomère dans les couches catalytiques est 10 fois moindre que la teneur en catalyseur. Finalement, l'ensemble des fractions volumiques peuvent être déterminées d'après celle du catalyseur seul. Nous avons réalisé plusieurs simulations pour des fractions volumiques de catalyseur variant de 10% à 90%, correspondant à des cas extrêmes de volumes de pores, respectivement 89% et 1%, en modifiant certains autres paramètres (épaisseur ou surface active). La Figure 25-a montre l'impact de cette fraction volumique sur les surtensions et la Figure 23-b, l'impact sur les performances d'ensemble. Les résultats montrent une augmentation de la surtension anodique avec l'augmentation de la quantité de catalyseur (cette augmentation est bénéfique sur les performances globales, car elle favorise la conductivité électronique et diminue la chute ohmique associée à la couche active). Cela semble tenir au fait que faible fraction volumique = petit nombre de sites catalytiques, ce qui rend ces sites très actifs et abaisse la surtension associée. D'un point de vue global, cette amélioration de l'activité pure est contre-balançée par la diminution de la conductivité électronique et la hausse de la résistance ohmique.

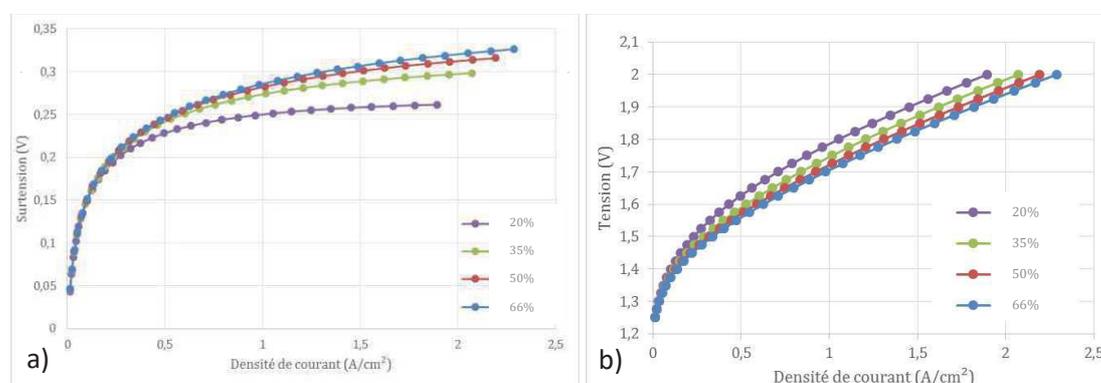


Figure 25 : Rôle de la fraction volumique d'IrO₂ (20%, 35%, 50%, 66%) sur a) la surtension anodique en fonction de la densité de courant et b) la courbe de polarisation. La surface active est de 10⁶ m²/m³ et les

épaisseurs de (5;3) μm . La fraction volumique de Nafion est égale à $1/10^6$ de la fraction volumique de catalyseur (valeur usuelle dans les formulations d'encres).

L'évolution du facteur f , Figure 26, montre que la porosité des couches catalytiques n'a qu'un impact très limité sur le pouvoir répartiteur. Quelle que soit la proportion de matière solide dans la couche active, la ré-homogénéisation semble s'opérer, pour peu que la tension soit suffisante. En revanche, le facteur f est constamment plus faible à la cathode, ce qui atteste d'une moindre ré-homogénéisation des lignes de courant. Afin de s'affranchir des variations liées à la proportion de l'ionomère dans la composition de la couche catalytique, nous avons effectué une comparaison avec un cas « référence », comprenant 1/3 de catalyseur, 1/3 d'ionomère, et 1/3 de porosité (noté « 3x33% »). Nous constatons que la variation finale sur le facteur f est assez faible, malgré le large écart initial, ce qui confirme la faible importance relative de la porosité dans le pouvoir répartiteur.

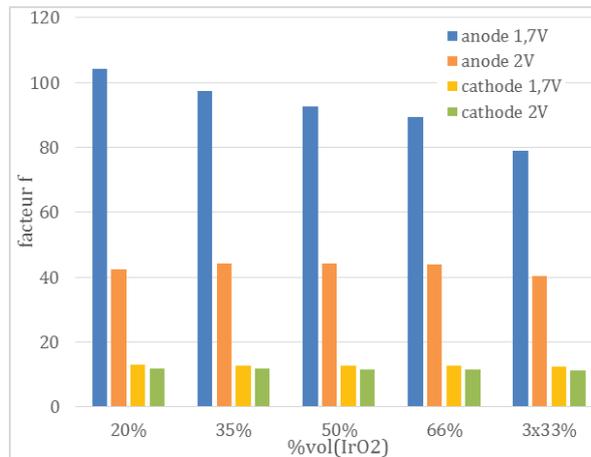


Figure 26: Facteur f en fonction de la fraction volumique anodique de catalyseur ie. la porosité, pour une surface active de $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et des épaisseurs de (5;3) μm . ; La fraction volumique de Nafion est égale à $1/10^6$ de la fraction volumique de catalyseur, telle que définie dans les formulation d'encres.

5. Optimisation du facteur de répartition

Les résultats précédents montrent l'influence prépondérante de la surface active et de l'épaisseur dans l'évolution du facteur f . Cette évolution semble contrôlée de manière très conséquente via les surtensions aux électrodes essentiellement, et très peu via la résistance ohmique de la couche catalytique. La Figure 27 propose une explication schématique de la contribution des surtensions sur la ré-homogénéisation des lignes de courant dans l'épaisseur des couches catalytiques. Le lecteur attentif pourra faire remarquer qu'il aurait été judicieux de répéter systématiquement les simulations faites à l'anode également pour l'électrode cathodique. En effet, c'est à la cathode, où les surtensions sont moindres, que la ré-homogénéisation est la plus mauvaise, comme le montre la valeur constamment plus faible du facteur f cathodique sur les graphes précédents. Cette mauvaise répartition génère l'apparition de passages préférentiels créant des points chauds. Ces derniers peuvent provoquer un gonflement différentiel de la phase électrolyte¹⁴, et finalement des fragilités mécaniques au cœur de la couche active cathodique.

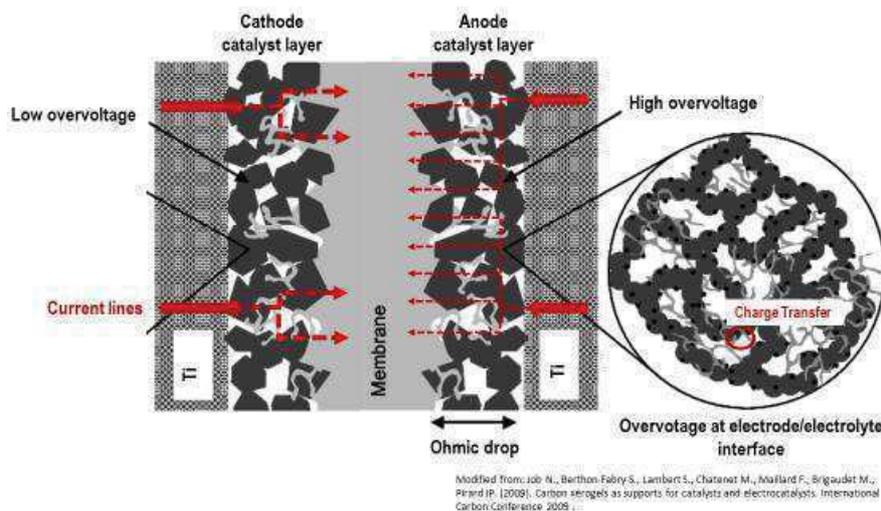


Figure 27: Schéma explicatif de l'influence supposée des surtensions sur la ré-homogénéisation des lignes de courant dans l'épaisseur de la couche catalytique.

Dans l'optique d'améliorer le facteur f et donc la redistribution des lignes de courant, il est donc préférable de jouer sur les épaisseurs de la couche catalytique, et sur la surface active globale (via le facteur de rugosité). La densité de courant d'échange étant propre au type de catalyseur employé et peu dépendante de sa forme, il est difficile de donner des recommandations claires en s'appuyant sur ce seul critère, d'autant plus lorsque l'on connaît les compromis sur les critères de sélection du catalyseur. La fraction volumique, ainsi que la porosité, interviennent peu dans l'évolution du facteur f . Ces analyses pointent toutes vers la même direction, que l'on peut résumer en parlant de *densification de la couche catalytique*. Rappelons cependant que ces résultats ont été obtenus sans prendre en compte la fluidique. Notre conclusion est donc à relativiser en fonction du volume poreux et de sa géométrie, facteurs nécessaires à un bon approvisionnement en réactif (l'eau) et à l'évacuation des gaz. Par ailleurs, l'épaisseur des couches actives est bien plus faible que celle des couches de transport en titane poreux, qui jouent elles-aussi un rôle dans la distribution du courant au sein des couches actives. Les caractéristiques géométriques de celle-ci seront également déterminantes en plus de celles de la couche catalytique.

Conclusion

Cette étude numérique nous a tout d'abord permis de montrer que la taille des grains et des pores du collecteur poreux avait bel et bien un impact sur la distribution de courant dans l'épaisseur des couches actives, conformément à ce qui est observé expérimentalement. Les calculs montrent que d'un point de vue purement électrique, le cas optimal est celui d'une équipotentielle non-segmentée, c'est-à-dire d'un collecteur homogène, uniforme et non poreux. Bien évidemment, cela n'est pas possible car les pores sont nécessaires pour apporter l'eau et évacuer les produits de réaction des interfaces (hydrogène, oxygène et flux d'eau électro-osmotique). Néanmoins, il sera intéressant à l'avenir de regarder de plus près le problème de la porosité de surface optimale, à l'aide de calculs de mécanique des fluides, afin de déterminer si une porosité réduite en surface serait suffisante pour éviter la formation de points chauds, surtout à la cathode. Cette étude nous a également permis de cerner l'impact des paramètres constitutifs des couches catalytiques dans la répartition des lignes de courant et fourni des éléments en vue d'une optimisation de la structure de ces couches. Il n'y a pas de direction de travail unique, mais la nécessité d'optimiser, c'est-à-dire de contre-balancer des effets contradictoires. L'exemple le plus

marquant provient du rapport entre épaisseur des couches et chargement. L'augmentation du nombre de sites actifs augmente logiquement la capacité de réaction (ou de charge), mais rend paradoxalement le fonctionnement local plus hétérogène et donc une durabilité moindre (par exemple en favorisant des chemins réactionnels conduisant à des échauffements locaux et donc à une dégradation accélérée). Enfin, les résultats obtenus montrent clairement que ces hétérogénéités sont dans tous les cas nettement plus marquées à la cathode du fait des plus faibles surtensions d'activation. Il y a donc un risque qu'elles contribuent à une dégradation plus rapide de la cathode à l'échelle micrométrique. Il s'agit d'un résultat important à prendre en compte dans l'étude des mécanismes de dégradation des couches catalytiques cathodiques. Le lecteur remarquera que nous n'avons pas présenté de résultats issus de l'identification paramétrique des courbes de polarisation expérimentales avec les modèles analytiques et numériques. La raison vient de la difficulté à fabriquer de manière reproductible des AME ayant des couches catalytiques de structure homogène et reproductibles, ayant des performances reproductibles au millivolt près. En dépit de progrès significatifs dans le domaine, une comparaison poussée mesure/calcul garde jusqu'à présent un intérêt limité. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à une échelle plus large (celle du cm^2), afin de mieux comprendre la répartition des lignes de courant sur toute la surface de l'AME.

Chapitre 4 : Comportement électro-thermo-mécanique local

Sommaire

| | |
|--|------------|
| PARTIE A: MISE AU POINT DE LA CELLULE DE TEST | 99 |
| I. CARACTERISATION ET OPTIMISATION DU DESIGN | 99 |
| 1. <i>Optimisation de la cellule de test</i> | 99 |
| 1.1. Optimisation de la résistance interne..... | 99 |
| 1.2. Optimisation du champ de compression | 101 |
| 1.3. Mesure de la distribution en courant | 102 |
| 2. <i>Analyse du pouvoir répartiteur</i> | 103 |
| 2.1. Sans AME | 103 |
| 2.2. Avec AME..... | 104 |
| 3. <i>Stationnarité et répétabilité des mesures</i> | 105 |
| II. CORRELATIONS ELECTRO-MECANIQUE | 105 |
| 1. <i>Effet de la compression sur la distribution de courant</i> | 106 |
| 2. <i>Optimisation de la distribution de courant</i> | 106 |
| 2.1. Approche mécanique | 106 |
| 2.2. Approche électrique | 107 |
| 3. <i>Impact du design</i> | 109 |
| 3.1. a) Visualisation | 109 |
| 3.1. b) Influence de la pression | 111 |
| III. CONCLUSIONS | 112 |
| PARTIE B: DISTRIBUTION DE COURANT ET PERFORMANCES | 112 |
| I. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE | 112 |
| 1. <i>Courbe de polarisation</i> | 112 |
| 2. <i>Voltampérommétrie cyclique</i> | 113 |
| 3. <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i> | 113 |
| II. DISTRIBUTION DE COURANT | 114 |
| III. DISTRIBUTION DE TEMPERATURE | 115 |
| 1. <i>Description qualitative</i> | 115 |
| 2. <i>Approche analytique avec la distribution de courant</i> | 116 |
| IV. ANALYSES COMPLEMENTAIRES | 117 |

| | |
|--|------------|
| 1. <i>Caractérisation locale</i> | 117 |
| 2. <i>Caractérisation post-mortem</i> | 118 |
| PARTIE C: ETUDE EN VIEILLISSEMENT | 119 |
| I. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE | 119 |
| 1. <i>Protocoles élémentaires</i> | 119 |
| 1.1. Tests stationnaires..... | 119 |
| 1.2. Tests dynamiques | 119 |
| 1.2. a) AST 1 | 120 |
| 1.2. b) AST 2 | 120 |
| 2. <i>Protocoles séquentiels</i> | 120 |
| 3. <i>AME testés</i> | 121 |
| II. SUIVI DES PERFORMANCES | 121 |
| 1. <i>Séquence 1</i> | 121 |
| 2. <i>Séquence 2</i> | 122 |
| III. DISTRIBUTION DE COURANT ET TEMPERATURE | 123 |
| 1. <i>Distribution instantanée</i> | 123 |
| 1.1. Séquence 1 | 123 |
| 1.2. Séquence 2 | 125 |
| 2. <i>Evolution de la distribution</i> | 125 |
| 2.1. Séquence 1 | 125 |
| 2.2. Séquence 2 | 127 |
| 3. <i>Analyses complémentaires</i> | 128 |
| 3.1. Séquence 1 | 129 |
| 3.1. a) MEB..... | 129 |
| 3.1. a) Caractérisation électrochimique | 130 |
| 3.2. Séquence 2 | 132 |
| 3.2. a) Caractérisation électrochimique | 133 |
| 3.2. b) MEB..... | 134 |
| 4. <i>Discussion sur les causes de dégradation</i> | 135 |
| 4.1. Généralités | 135 |
| 4.2. Régime dynamique | 135 |
| 4.3. Régime stationnaire..... | 135 |
| CONCLUSION | 136 |

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus avec la carte électronique segmentée décrite au chapitre 2, c'est-à-dire les mesures de répartition « locale » des densités de courant. Le terme local est mis entre guillemets car la carte de 64 segments permet d'étudier la répartition à travers une cellule ayant une surface totale de 250 cm² soit environ 4cm²/segment. Dans la première partie, nous présentons les résultats établissant le lien entre le champ de compression mécanique et la distribution de courant. Dans la seconde partie, nous présentons les performances mesurées sur différents AME en fonction de cette répartition. Dans la troisième et dernière partie, nous présentons les résultats relatifs à l'évolution de ces performances dans le temps, en vieillissement.

Partie A: Mise au point de la cellule de test

Nous avons tout d'abord cherché à mettre en évidence le lien intuitif, mais jamais démontré, qui existe entre le champ de contraintes mécaniques et la distribution de courant électrique qui en résulte, sous polarisation. Il est connu que l'augmentation homogène de la contrainte augmente les performances électrochimiques globales des cellules PEM, que ce soit en pile à combustible¹⁻⁴ ou en électrolyse^{5,6}, mais on ne connaît pas l'impact d'un champ de contraintes hétérogène sur la répartition de courant et sur les performances électrochimiques locales. Rappelons ici que le mot « local » fait référence à une répartition macroscopique, la taille des segments de la carte ne permettant pas une analyse à l'échelle micrométrique (cf. chapitre 3) de cette distribution.

I. Caractérisation et optimisation du design

Nous nous sommes servis des performances électrochimiques initiales (BoL = Beginning of Life) rapportées dans le Chapitre 2 comme élément de référence. Nous avons ensuite exploré différentes pistes d'amélioration de la mécanique de cellule pour compenser d'éventuelles hétérogénéités de distribution des lignes de courant.

1. Optimisation de la cellule de test

1.1. Optimisation de la résistance interne

Afin de mieux connaître les caractéristiques électriques de la cellule de test et de corriger efficacement les valeurs expérimentales des différents biais liés au montage, nous avons tout d'abord mesuré quantitativement les résistances électriques individuelles des différents éléments utilisés dans cette cellule, au plus proche de leurs conditions opératoires respectives. La démarche suivie a consisté à mesurer la résistance électrique d'une cellule complète, puis à enlever les internes un par un, afin, par différence, de déterminer la résistance de chacun d'eux. Les mesures ont été faites par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et par LSV (Linear Sweep Voltametry) à faible vitesse de balayage pour obtenir la courbe de polarisation (IV curve = courbe courant-tension). Cela nous a tout d'abord permis d'obtenir la résistance ohmique individuelle de chaque élément. Puis d'extraire pour chaque mesure la valeur de résistance d'un composant ou d'une interface, par soustraction, en commençant par l'interface « collecteur de courant/collecteur de courant ». La résistance ohmique connue, nous avons pu corriger les courbes de polarisation expérimentales afin d'en extraire la contribution liée à l'AME seule. Les valeurs mesurées par EIS sont rassemblées dans la Tableau 1. Les résultats obtenus par EIS et LSV sont comparés dans la Tableau 2. Les valeurs obtenues sont extrêmement proches. L'utilisation

d'une seule de ces deux techniques expérimentales est donc suffisante pour obtenir des valeurs significatives.

| Assembly | RΩ / mΩ.cm ² |
|--|-------------------------|
| BPP/BPP | 0 |
| BPP/GDL/GDL/BPP | 69 |
| BPP/sinter/sinter/BPP | 64,75 |
| BPP/sinter/mesh/BPP | 81,25 |
| BPP/sinter /GDL/mesh/BPP | 141,5 |
| BPP/mesh/sinter/sinter/mesh/BPP | 181,25 |
| BPP/mesh/sinter/sinter/mesh/BPP w. gaskets | 174 |

Tableau 1: Contribution ohmique relative de chaque composant ou empilement de composants de la cellule (BPP=BiPolar Plate ; GDL=Gas Diffusion Layer ; mesh=grille ; sinter=poreux).

| RΩ (mΩ) | Mesure LSV | Mesure EIS |
|------------------------------|-------------|-------------|
| GDL / S++ [®] / GDL | 3,59 ± 0,05 | 3,69 ± 0,05 |
| Assemblage complet | 3,77 ± 0,05 | 3,78 ± 0,05 |

Tableau 2: Comparaison des valeurs de résistance ohmique pour les 2 types de mesure.

Néanmoins, ces techniques de mesure ne permettent pas de faire la différence entre les résistances dites de volume et celles de contact aux interfaces. Par exemple, la résistance ohmique globale mesurée d'un poreux de titane de 2mm d'épaisseur a la même valeur qu'une GDL de 200µm. Cela signifie que la résistance de contact est largement prédominante devant la résistance de volume, tout au moins pour cette valeur de compression (en effet, les résistances de contact dépendent fortement de la force de pression exercée). Ainsi, l'ajout d'une GDL entre les composants doit être limité autant que possible puisque qu'elle semble apporter une contribution résistive importante. Nous observons également que le jeu de joint ne perturbe pas le fonctionnement électrique, qu'il joue uniquement son rôle d'étanchéité, et qu'un assemblage grille/poreux contribue pour environ 90 mΩ.cm² à la résistance totale de cellule.

La carte segmentée S++[®] et ses éléments annexes ont ensuite été montés sur la cellule (cf. Figure 19 du Chapitre 2). Les contributions ohmiques des différents éléments ajoutés ont été mesurées de la même manière. Les valeurs obtenues sont regroupées dans la Tableau 3. Rappelons la nécessité d'intégrer des GDL de part et d'autre de la carte segmentée. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, les contributions ohmiques des interfaces avec ces GDL sont probablement importantes ; pour s'affranchir de cette contribution, la mesure dite de référence a été établie avec 2 GDL empilées l'une sur l'autre dans la cellule. Placées par la suite de part et d'autre de la carte de mesure, elles permettent d'obtenir la contribution de la carte seule. Nous constatons que l'introduction de la carte segmentée n'ajoute aucune résistance supplémentaire, au contraire des plaques en graphite qui elles contribuent à hauteur de 100 mΩ.cm² chacune. La résistance de l'AME, de composition standard, est évaluée à 280 mΩ.cm², ce qui peut sembler élevé au vu des valeurs de la littérature^{7,8}, mais ne tient pas compte du fait que la membrane est partiellement asséchée et que la mesure a été faite à température ambiante.

| Assembly | | | | R Ω / m Ω .cm ² |
|----------|-----|------------|-----|--|
| GDLs x2 | S++ | Gr. Plates | MEA | |
| X | | | | 551,5 |
| X | X | | | 552,75 |
| X | X | X | | 745 |
| X | X | X | X | 1025 |

Tableau 3 : Contribution ohmique relative de chaque composant du montage S++®.

Les valeurs reportées ci-dessus ne sont pas des valeurs usuelles, caractéristiques de l'état de l'art. La résistance de cellule est trop élevée et ne permet pas un fonctionnement normal de la cellule (une résistance totale de 1000 m Ω .cm² induit une chute ohmique parasite de 1 volt à 1 A.cm⁻²...). Elle traduit le fait que les internes sont oxydés et que le design de la cellule n'est pas optimisé. En remplaçant les internes et en optimisant les connexions électriques, nous avons réduit la résistance interne d'un facteur deux, de 1025 à 490 m Ω .cm². Cette valeur est toujours élevée (avec une résistance de membrane de 280 m Ω .cm², il doit être possible de ramener la résistance de cellule à 300 m Ω .cm²) mais elle est suffisamment basse pour permettre d'atteindre des densités de courant maximales admissibles sous 2 Volts (la limite supérieure de tension que nous nous sommes imposée pour éviter l'oxydation irréversible des internes).

1.2. Optimisation du champ de compression

Dans le but d'homogénéiser le champ de compression exercé perpendiculairement sur la totalité de la surface active (250 cm²), nous avons amélioré le design des joints plats en évitant judicieusement certaines zones. Cela nous a permis d'augmenter l'étanchéité d'ensemble des joints et d'homogénéiser la pression exercée sur la zone active. La Figure 1 montre les résultats obtenus en utilisant la méthode détaillée dans le Chapitre 2.

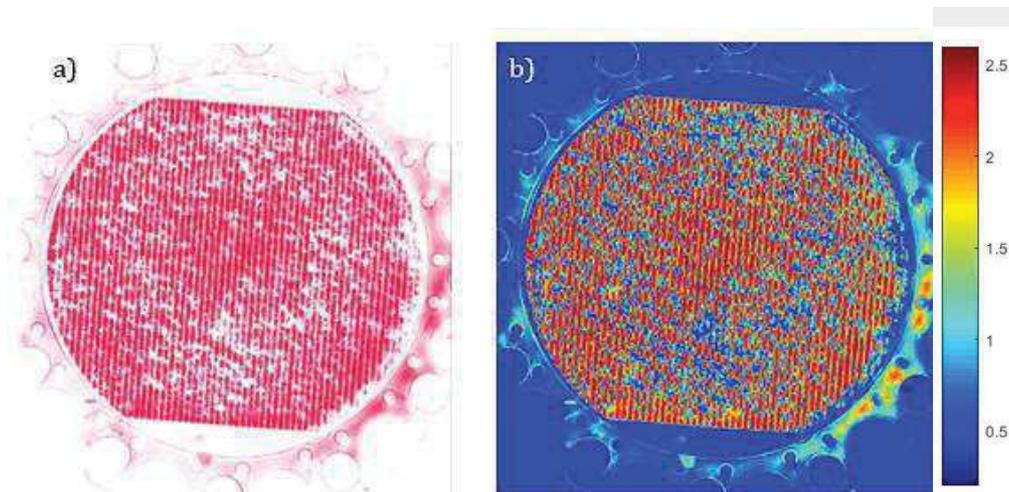


Figure 1: Visualisation du champ de pression appliqué sur la surface active et sur le joint périphérique (assemblage complet): a) mesuré par film Fuji PreScale, b) après numérisation (échelle en MPa).

Contrairement au cas où l'on utilise un poreux uniforme, nous distinguons sur la Figure 1 la structure des canaux intégrés à la plaque de graphite cathodique. La distribution du champ de compression est homogène sur toute la surface de 250 cm², mais les différences locales restent marquées. Ceci est dû à la compressibilité non uniforme de la GDL en carbone utilisée.

La Figure 2 montre les résultats obtenus après ajout d'une GDL en carbone entre les deux poreux. Nous observons le même « pattern » caractéristique superposé avec la structure de la plaque monopolaire en graphite. La structure fibreuse de la GDL n'est pas idéale : même en la comprimant, il est impossible d'obtenir une trace homogène, ce qui traduit l'impossibilité d'obtenir un plan régulier en extrême surface. Néanmoins, nous pensons que la présence d'une membrane Nafion® dans l'assemblage complet, permettra d'amortir ces hétérogénéités et d'atténuer cet effet (décuplé par la forte rigidité du film marqueur utilisé pour la mesure).

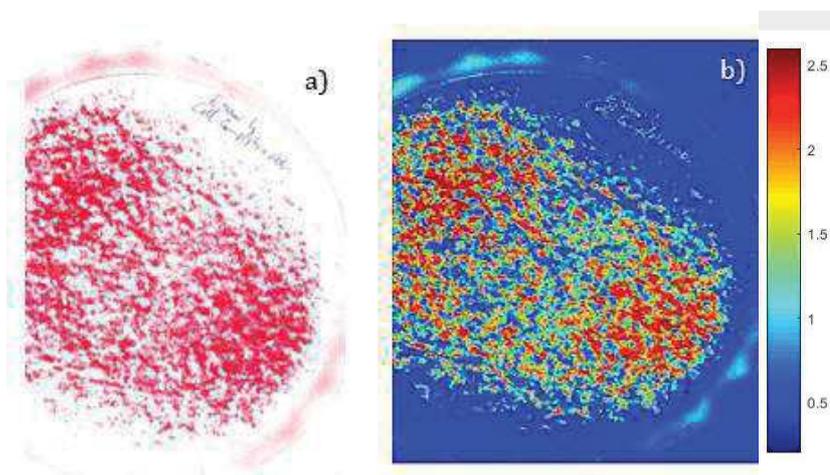


Figure 2: Visualisation du champ de pression appliqué sur la surface active et sur le joint périphérique pour un assemblage avec une GDL entre deux poreux : a) mesuré par film Fuji PreScale, b) numérisé et mis à l'échelle (échelle en MPa).

Les performances électrochimiques mesurées sur la cellule équipée d'un AME sont présentées sur les Figure 3-a (courbe de polarisation) et 3-b (diagrammes d'impédance à différentes tensions de cellule).

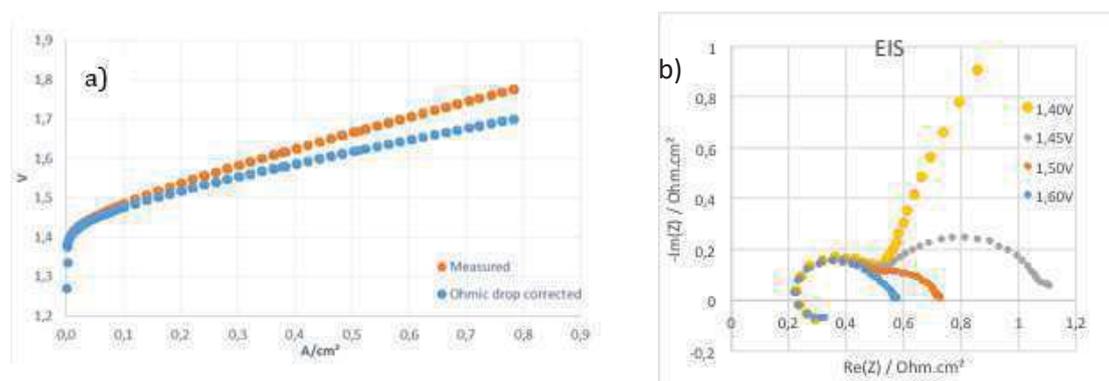


Figure 3: a) Courbe de polarisation à 80°C et Patm, mesurée et corrigée de la chute ohmique de la carte S++®. b) Diagramme de Nyquist des mesures d'EIS à 1,40V ; 1,45V ; 1,50V ; 1,60V.

Ces résultats montrent que le champ de compression est plutôt homogène et satisfaisant. L'insertion de la carte S++® dans la cellule ne modifie pas de manière importante les performances. La cellule, avec ce niveau de performance, est donc qualifiée pour étudier les problèmes de répartition locale de densité de courant.

1.3. Mesure de la distribution en courant

Le design matriciel de la carte de mesure S++ est représenté sur la figure 17 du chapitre 2. Elle contient 64 segments de géométrie différente mais d'environ 4 cm² chacun.

Elle est montée sur une cellule de test circulaire de 250 cm². Les données brutes de distribution de courant sont fournies par la carte de mesure sous forme de matrice 8 x 8. Grâce à un programme développé sous Matlab®, la matrice d'acquisition brute (Figure 4-a) est convertie en un mappage de la surface active et l'intensité est remplacée par un code couleur (Figure 4-b). La correspondance entre les coordonnées cartésiennes de la matrice d'acquisition et la position sur la surface active est donnée sur la Figure 4-c.

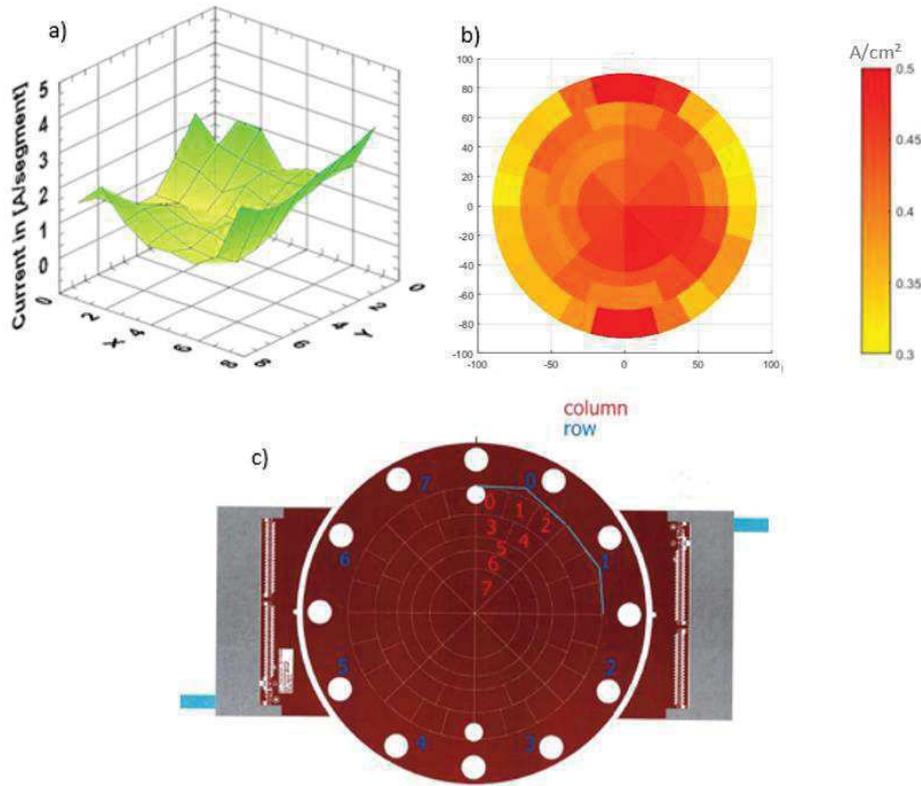


Figure 4: Distribution de courant sur la surface électro-active: a) données issues de l'interface logiciel; b) données post-traitées (en A/cm², pour une densité globale moyenne de 0,4A/cm²); c) schéma de la carte S++ et équivalence des segments en coordonnées (x,y) (l'axe x correspond aux chiffres rouges, l'axe y aux chiffres bleus).

2. Analyse du pouvoir répartiteur

La carte électronique permet de mesurer l'effet répartiteur en courant des collecteurs et de l'AME.

2.1. Sans AME

Dans une cellule industrielle, les plaques bipolaires sont des équipotentielles. Sur notre cellule de laboratoire, pour des raisons pratiques et de sécurité, le courant est apporté via deux pattes de faible section placées à la périphérie de chacune des deux plaques bipolaires (Figure 5). Dans un premier temps, nous avons mesuré l'impact de la disposition des bornes d'amené de courant (pattes de sortie des collecteurs négatif et positif) sur la distribution de courant (en effet, le titane ayant une conductivité électrique faible comparée au cuivre, l'alimentation périphérique risque d'induire un gradient et donc des artefacts de mesure). Nous avons donc placé la carte S++® entre deux assemblages grilles/poreux (sans AME), et mesuré la distribution de courant stationnaire sous faible polarisation (350mV). La faible résistance électrique de la cellule en court-circuit conduit au passage d'un courant de

plusieurs ampères. Sa distribution à travers la cellule dépend assez fortement de l'orientation des pattes collectrices externes. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 5 (pattes à $\approx 10^\circ$ l'une de l'autre sur la Figure 5-a et à $\approx 180^\circ$ sur la Figure 5-b). Lorsque les pattes sont proches l'une de l'autre, le courant circule de manière préférentielle à proximité de ces pattes car cela correspond au plus court chemin électrique. Lorsque les pattes sont positionnées à $\approx 180^\circ$ l'une de l'autre, le chemin électrique est plus symétrique et nous observons une distribution plus homogène du courant, sur une plus grande partie de la surface.

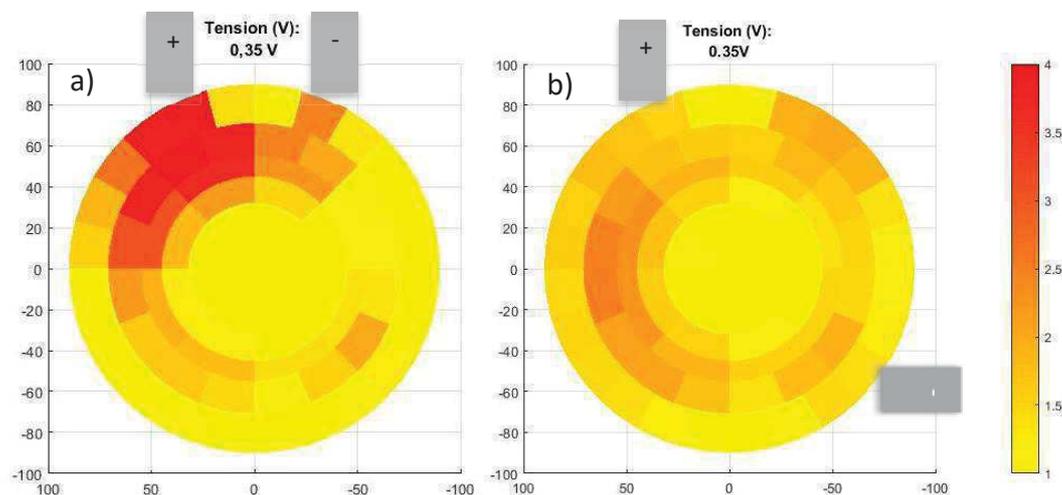


Figure 5: Distribution de courant pour une polarisation à 350mV de la cellule vide (sans AME) avec les collecteurs a) en position normale ; b) pivoté de 90° (échelle : mA/cm²).

2.2. Avec AME

L'étape suivante a consisté à faire les mesures de répartition sur une cellule contenant un AME, **sans les plaques segmentées en graphite**, avec une tension de cellule suffisamment élevée pour fournir la tension d'électrolyse et vaincre la résistance interne de la cellule. Les mesures ont été faites sur un temps très court (quelques secondes) car dans cette configuration, il n'est pas possible d'apporter l'eau ni d'évacuer les gaz produits par la réaction d'électrolyse convenablement (il n'existe pas d'espace suffisant pour la collecte de l'hydrogène et de l'oxygène ; seulement une GDL entre l'AME et la plaque de mesure) (Figure 6). La résistance stationnaire de l'AME étant largement supérieure aux résistances d'interface avec les collecteurs, le chemin électrique et donc la distribution de courant sont plus homogènes. Ces mesures préliminaires confirment le rôle fortement répartiteur de l'AME via sa résistance ionique et ses résistances de transfert de charge.

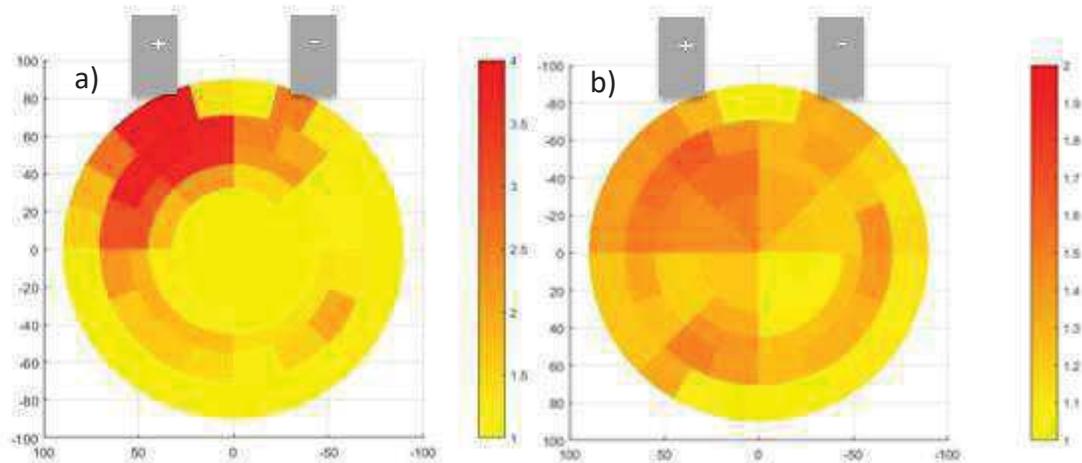


Figure 6: Distribution de courant pour une polarisation a) à 350mV pour une cellule vide (sans AME) (échelle : mA/cm²); b) à 1,6V avec un AME (échelle : A/cm²)

3. Stationnarité et répétabilité des mesures

Afin de valider définitivement le bon fonctionnement de la cellule de test et de la carte segmentée, nous avons vérifié la stationnarité et la répétabilité des mesures de distribution. La mesure a consisté à appliquer un courant constant (0,4 A/cm²) et après stabilisation de la tension, nous avons échantillonné le profil de distribution (une mesure du courant de chaque segment toutes les minutes pendant 15 minutes). Des mesures effectuées sur un intervalle de temps plus long (1 mesure/h sur 24h par exemple) montrent une légère dérive. Sur cette durée, la dispersion de valeur sur les segments les moins reproductibles est très faible, de l'ordre de 0,4% (cela ne concerne que 6 des 64 segments, les autres ayant une dispersion inférieure). Cela permet ainsi de confirmer la stabilité de la mesure du courant, et de valider la précision annoncée par le constructeur de 100μA. Rapportée à la surface des segments sur laquelle sont mesurés ces courants ($\approx 4 \text{ cm}^2$), la résolution obtenue ($\approx 25\mu\text{A}/\text{cm}^2$) est plus que suffisante pour mesurer des écarts faibles entre deux segments. En effet, la précision de fabrication des AME, la reproductibilité des conditions d'assemblage ou de tests sont bien moindre que la précision affichée par la carte.

II. Corrélations électro-mécanique

Dans la suite de ce manuscrit, nous utilisons le terme « champ de pression/compression mécanique » (par opposition aux effets liés à une électrolyse sous pression) pour désigner la répartition (ou distribution) de pression/compression mécanique dans le sous-volume solide 3D de la cellule. Les caractéristiques de ce champ (intensité, homogénéité) impactent grandement les performances électrochimiques⁵. Néanmoins, son impact sur la distribution locale de courant est inconnu car il n'a jamais été mesuré sur ce type de cellule (d'où l'intérêt de notre cellule instrumentée). Sur cette base, nous avons alors cherché à mettre en évidence le lien entre la distribution du champ de forces de compression et la distribution de courant en cours d'électrolyse.

1. Effet de la compression sur la distribution de courant

Nous avons cherché à observer l'éventuelle corrélation entre champ de compression et distribution en courant sur la cellule non-optimisée. Pour cela, nous avons intentionnellement ajouté à l'empilement une cale mécanique placée entre le collecteur et la plaque terminale de manière à créer un défaut mécanique prononcé. Les mesures ont été faites sans AME, remplacé par le film Fuji. Les résultats sont reportés sur la Figure 14 du Chapitre 2.

Nous avons ensuite remplacé le film Fuji (qui permet la visualisation et la mesure du champ de pression) par un AME d'épaisseur identique, puis mesuré la répartition de courant résultante. Les résultats de cette mesure sont reportés sur la Figure 7 ci-après. Les deux distributions (pression et courant) sont presque superposables. Le chemin préférentiel créé intentionnellement par l'hétérogénéité mécanique est clairement identifiable. La surcompression (par rapport à une cellule normale) introduite artificiellement renforce le contact électrique local entre les poreux et l'AME et permet donc un passage facilité des porteurs de charge à cet endroit, ce qui se traduit par une densité de courant accentuée, détectable par la carte S++®.

Cependant, nous verrons que s'il est possible de valider électriquement un changement mécanique connu, il n'est pas possible d'identifier un défaut mécanique inconnu par l'observation d'un défaut électrique. Ce dernier peut provenir d'autres causes, comme nous le verrons par la suite.

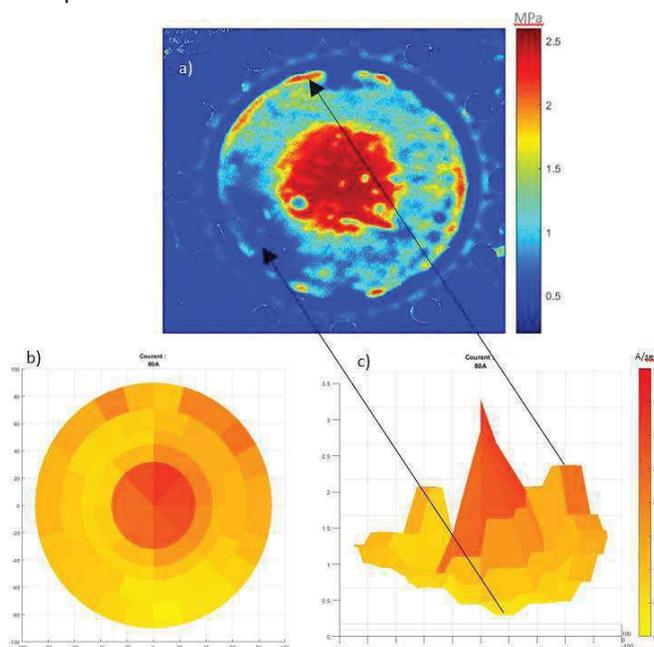


Figure 7: a) Distribution de la compression sur la surface active pour un assemblage complet, numérisé et mis à l'échelle ; distributions de courant b) 2D et c) 3D résultantes.

2. Optimisation de la distribution de courant

2.1. Approche mécanique

Les observations rapportées dans le paragraphe précédent nous ont conduit à essayer d'optimiser la mécanique de cellule, puis à valider cette optimisation (le critère utilisé est bien sûr l'homogénéisation du courant dans les différents segments). Les mesures que nous avons faites (avec AME) montrent que même avec un champ mécanique

homogène, le courant n'est pas forcément homogène (Figure 8-a et 8-c). Dans cet exemple, une proportion importante des segments est traversée par un courant qui diffère de la valeur moyenne de $\pm 25\%$. Le déséquilibre est donc marqué. Nous avons alors cherché à modifier le champ mécanique afin d'homogénéiser la répartition en courant. Pour cela, nous avons inséré un anneau de PTFE de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur et de largeur égale à la largeur des segments périphériques de la carte S++®. Cet anneau, placé entre les collecteurs de courant et les isolants des plaques terminales, joue le rôle de cale mécanique (voir également la Partie A:II.1). La présence de cette cale est donc (on le voit sur la Figure 8-b) bénéfique pour la distribution de courant, et semble compenser le léger flambage des plaques de serrage lors de la mise sous contrainte. L'accentuation de la compression est clairement visible (Figure 8-d). La distribution résultante est toujours déséquilibrée mais l'amélioration (en terme d'homogénéisation des lignes de courant) est notable. Comparativement, la densité de courant est plus faible dans la partie centrale et plus grande dans la zone périphérique, et les écarts de tous les segments sont inférieurs à 25% de la valeur moyenne. L'ajout d'un second anneau de PTFE, superposé au premier, n'a aucun effet. Cela signifie que la surcompression mécanique agit, jusqu'à un certain point, comme un amplificateur de courant, et joue un rôle utile dans certaines zones où le courant manque.

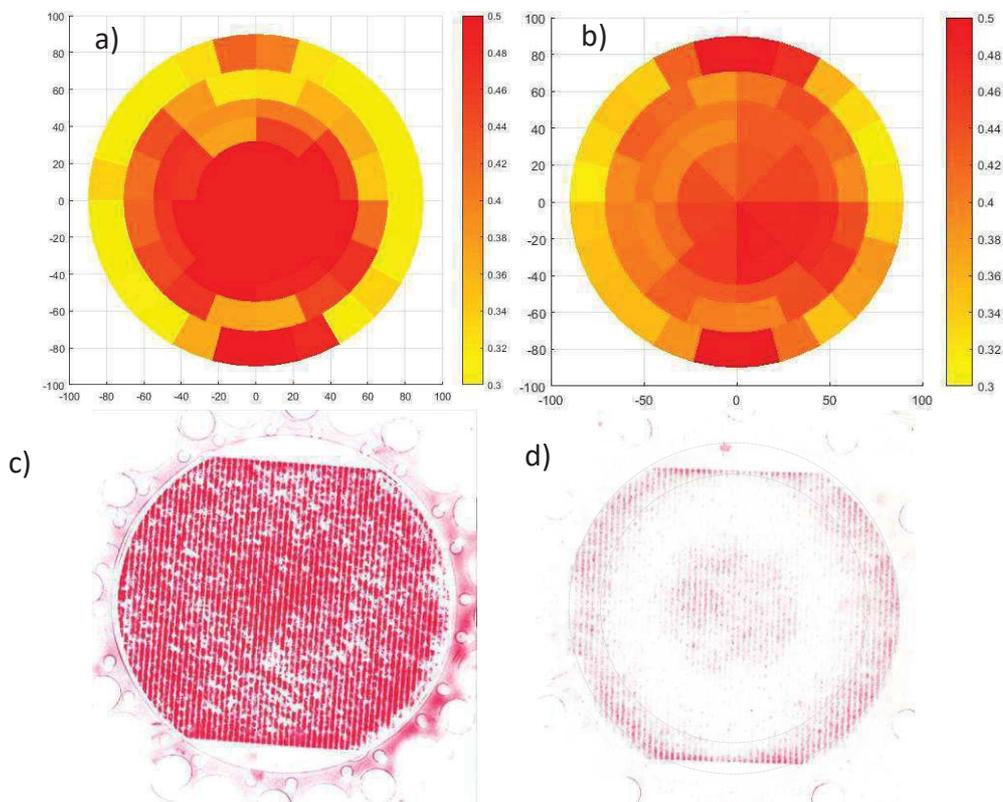


Figure 8: Images montrant les distributions de la densité de courant (a) et (b) et de la force de compression (c) et (d) pour une distribution de compression respectivement homogène (a) et (c) et hétérogène (b) et (d). La cale mécanique correctrice utilisée est schématisée en pointillés sur la figure (d). Les échelles de couleur différentes des figures (c) et (d) sont dues au changement de gamme du film Fuji PreScale, de 0,5-2,5MPa à 2,5-10MPa, afin de pouvoir mesurer l'apport de la cale (saturation proche sur la figure (c)).

2.2. Approche électrique

Au-delà de l'approche mécanique purement empirique discutée dans le paragraphe précédent, nous avons choisi d'approfondir cet aspect en étudiant la réponse électrique résultant de cette amélioration mécanique. Nous avons extrait les courbes de polarisation issues des deux cas précédents (avec et sans cale ; avec AME) pour chaque segment. La

tension imposée au niveau de chaque segment étant identique, les courbes courant-tension obtenues correspondent à des mesures en mode potentiodynamique. Chaque courbe de polarisation a été modélisée par l'équation 1 afin d'en extraire la résistance ohmique locale et la surtension locale :

$$\forall i: V_{el} = V_0 + \eta_i + R_{\Omega,i} \cdot I_i$$

Eq 1

i étant le segment considéré, V_{el} la tension d'électrolyse, V_0 la tension thermoneutre (1,48V), η_i la somme des surtensions, assimilée à la seule surtension anodique (il est connu que la surtension de dégagement d'hydrogène est bien plus faible et peut être négligée en première approximation), $R_{\Omega,i}$ la résistance ohmique, et I_i le courant du segment considéré.

Les valeurs de résistance et de surtension locales, obtenues pour chaque segment, ont ensuite été représentées graphiquement sur la figure segmentée, afin d'offrir une interprétation visuelle (Figure 9). On peut donc y observer les distributions de chaque segment, représentées pour chacun des deux cas, avec et sans la cale mécanique correctrice. La colonne de gauche représente le cas *sans la cale mécanique et avec une contrainte homogène*, celle de droite le cas *avec la cale mécanique et une distribution hétérogène* de la contrainte. Nous voyons nettement l'effet de cette cale, d'abord sur la distribution de courant, plus équilibrée comme on l'a déjà vu, mais aussi d'un point de vue électrique. En effet, la distribution de la résistance ohmique laisse peu de doute quant à la cause principale de la mauvaise distribution de courant. La valeur de résistance des segments périphériques décroît significativement de 0,25mΩ.cm² à 0,06 mΩ.cm², et devient homogène sur toute la surface. Le contraste et la corrélation entre les distributions de courant et de résistance sont saisissants, la seconde étant le négatif de la première. Un mauvais contact électrique à la périphérie est sans conteste la source d'une grande partie de la différence observée, ce que la cale mécanique est parvenue à corriger via l'accentuation de la contrainte de compression. Le fait que cette contrainte nécessite d'être inhomogène afin de produire l'effet homogène attendu traduit le fait que le fonctionnement électrochimique est lui hétérogène. La dernière ligne du tableau démontre que les surtensions sont équivalentes sur toute la surface de l'AME pour chacun des cas, malgré une forte valeur absolue dans le premier (0,4V +/-20%), ce qui confirme que l'activité catalytique (*ie.* le chargement dans ce cas) est identique pour chaque segment.

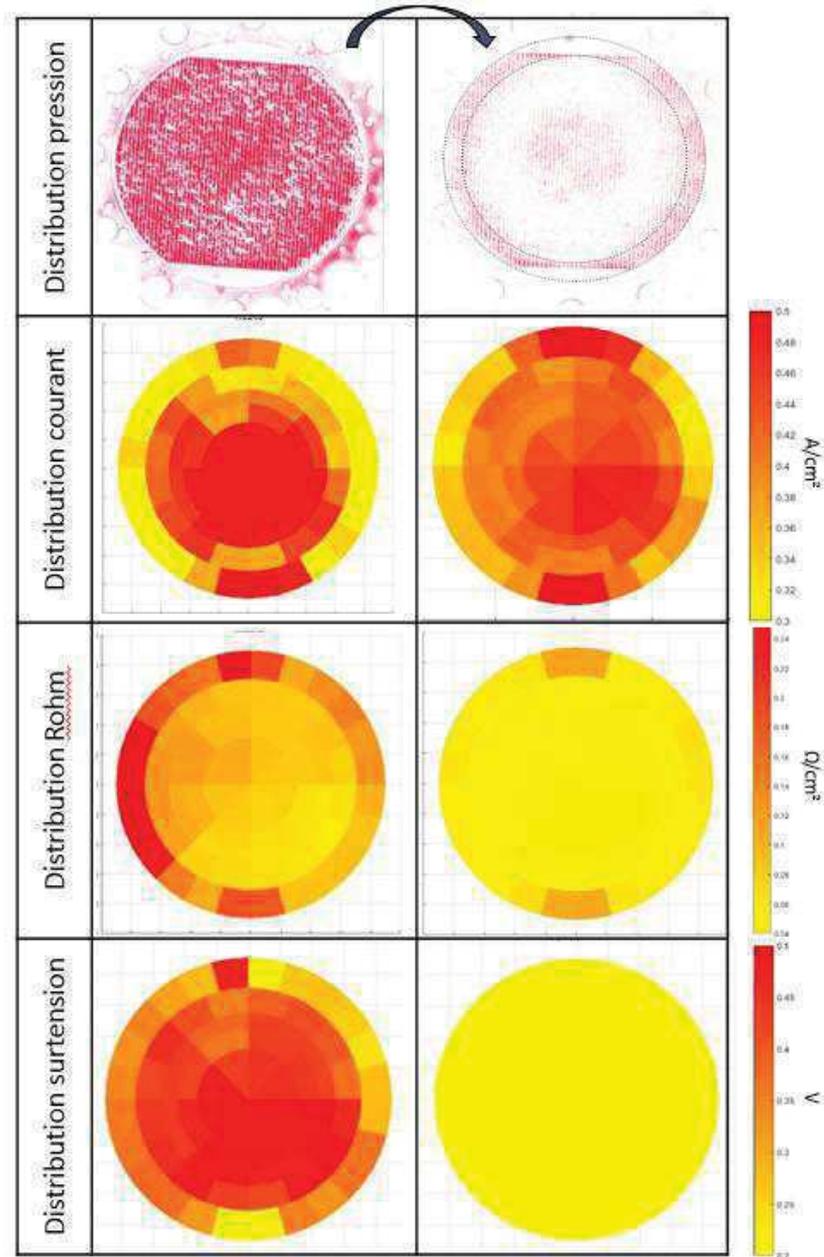


Figure 9: Corrélation entre les distributions locales de compression, de densité de courant, de résistance ohmique, et de surtension, pour chacun des deux cas sans (colonne de gauche) et avec cale correctrice (colonne de droite). Les échelles de couleur sont identiques.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que le design de la cellule a un impact significatif sur la répartition d'eau. Il est possible que l'approvisionnement en eau vers la couche active à travers le poreux soit défectueux sur la périphérie de la cellule, et ce même à faible densité de courant. Nous avons analysé cette situation en détail (les résultats obtenus sont rapportés dans le paragraphe suivant).

3. Impact du design

3.1. a) Visualisation

Nous rapportons ici un ensemble de résultats relatifs à la distribution en eau dans la cellule. Une première expérience nous a permis de visualiser la circulation d'eau dans

l'espace confiné situé entre la plaque bipolaire lisse et le poreux de titane, espace à l'intérieur duquel se trouve les grilles de titane (cf. Figure 1 du chapitre 3). Pour ce faire, nous avons fabriqué une plaque terminale en PMMA transparent (Figure 10). Sur l'une de ses faces, elle est usinée avec le même design dent/canal que la plaque en graphite cathodique. Sur l'autre face, elle est lisse, permettant ainsi d'invertir selon les besoins. L'utilisation de cette plaque dans la cellule permet uniquement de faire des mesures de distribution fluidique car il est impossible d'y apporter du courant (ce sera peut-être possible à l'avenir, dans certaines limites, en déposant une couche conductrice sur les dents jusqu'à la patte collectrice).

Nous avons assemblé la cellule en intégrant différents composants (grilles, poreux, joints, plaque terminale et collecteur cathodiques), selon diverses configurations, afin de mesurer l'influence du design sur la distribution en eau et selon plusieurs plans, côté anodique. Pour obtenir une meilleure visualisation, nous avons utilisé une eau colorée par une encre. La photographie de la Figure 10 montre le front de propagation lors de la mise en eau de la cellule, pour un assemblage usuel grilles/poreux, au contact de la face plane de la plaque, coté intérieur.



Figure 10: Photo du montage avec la plaque terminale transparente, face plane à l'intérieur, lors d'une mise en eau. Le front est distinguable entre le domaine coloré et le domaine transparent.

Les résultats représentés sur cette figure sont représentatifs de la majorité de configurations testées. Notamment du cas où l'on injecte l'eau par la face arrière (non visible et constituée de la plaque terminale habituelle en acier) dans l'assemblage grille/poreux. De la sorte, la plaque transparente (face visible de la cellule) représente une vue en plan au niveau de l'AME, donc de la distribution d'eau à sa surface. Nous ne montrons pas l'image correspondante car celle-ci n'est pas suffisamment nette. Nous constatons que ce front n'est pas linéaire, et qu'il existe un passage préférentiel des fluides par le chemin le plus court et le moins obstrué, c'est-à-dire via la partie centrale. Nous avons

envisagé de faire un essai similaire en injectant un liquide distinguable et non-miscible avec le liquide initial afin de confirmer ce comportement en régime d'écoulement stationnaire, mais la mise en place de ce type d'essai s'est avérée trop compliquée car nécessitant la maîtrise de trop de paramètres (viscosité, dispersion du colorant, ...). Pour interpréter nos données, nous supposons donc par défaut que ce front d'écoulement est établi en régime stationnaire, et que le débit local d'eau est variable et décroissant en s'éloignant radialement du centre de la cellule. Bien que cette interprétation ne signifie pas que l'eau manque à la périphérie de la cellule, elle pose le problème de l'évacuation de la chaleur générée, la limitation de l'apport en eau aux sites catalytique de la périphérie de l'AME à fort courant, ou encore son impact sur la distribution de courant locale. D'autres études réalisées par le CEA ont montré que le débit d'eau a une faible influence sur les performances électrochimiques. Il est donc peu probable qu'un éventuel effet soit mesurable via les performances.

3.1. b) Influence de la pression

Pour approfondir l'étude de ce phénomène, nous avons cherché à montrer que le différentiel de pression le long de l'épaisseur du poreux, dans la région périphérique, est trop faible pour « pousser » efficacement l'eau au travers. Pour valider cette hypothèse, nous avons utilisé la cellule originale pour effectuer des essais avec différentes pressions d'eau. L'idée est qu'une forte pression d'eau d'alimentation doit forcer son écoulement à travers le poreux de manière plus homogène, et que cela doit se traduire par une distribution de courant plus uniforme. Les essais ont été réalisés pour des pressions comprises entre 0 et 3,5 bars (relatif), mesurés en entrée de cellule (les pertes de charge, de l'ordre de 1,5bar pour la valeur haute de consigne, deviennent limitantes pour monter plus haut). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 11.

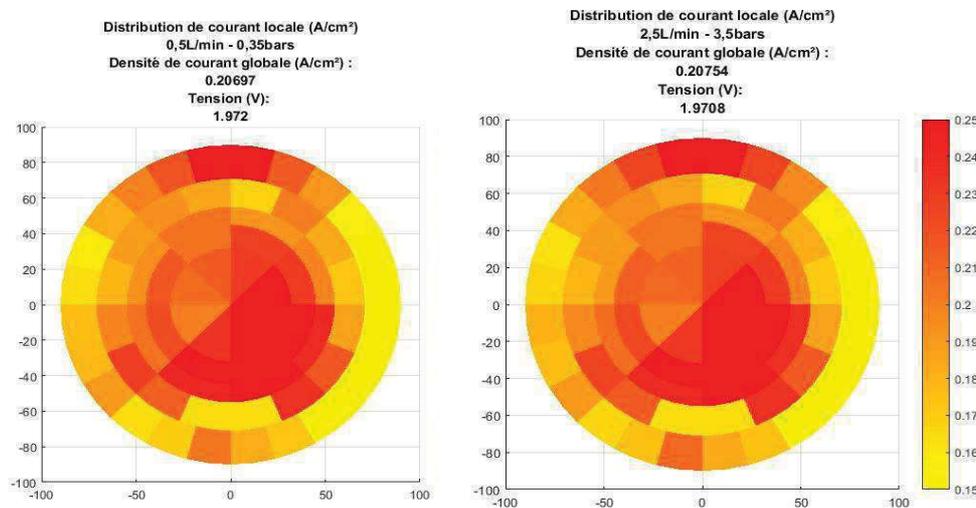


Figure 11: Influence de la pression anodique d'eau sur la distribution de courant (A/cm^2), à 0,35 et 3,5 bars.

Cette pression d'eau d'alimentation est supposée suffisante pour gommer les pertes de charges engendrées par les chemins les plus longs, sans qu'il soit possible de le certifier toutefois. Au cours de ces tests, nous n'avons constaté aucun effet sur la distribution de courant, qui reste toujours non-uniforme. Nous concluons que la distribution d'eau liquide dans le compartiment anodique n'impacte pas de manière mesurable la distribution transversale du courant. Nous concluons de ces observations que le design de cellule peut influencer la distribution d'eau, en favorisant certains chemins d'écoulement préférentiels et en créant des débits locaux variables, mais que ces débits restent suffisants pour ne pas perturber les performances électrochimiques, dans les gammes de débits et de densité de

courant utilisées. Toutefois, cela n'empêche pas une possible influence indirecte sur les performances (température, hydratation de la membrane, ...) ou sur leur évolution dans le temps (durabilité, ...).

III. Conclusions

Nous avons mis en évidence l'importance de la compression mécanique de la cellule sur les performances, et démontré le lien intuitif existant entre compression et distribution de courant. Nous avons ainsi montré que malgré une correction mécanique, validée électriquement, la distribution de courant à la surface de l'AME restait non-uniforme. Pour expliquer cela, nous privilégions une cause de type électrochimique, tout en écartant les problèmes de transport de masse (apport en eau) et d'hétérogénéité des couches catalytiques. Une température non uniforme pourrait expliquer le phénomène, mais en partie seulement vue l'ampleur de l'écart observé. Il est en effet difficile d'imaginer un écart de température tel qu'il serait la source à lui seul de la différence de courant mesurée.

Nous allons maintenant rapporter les résultats obtenus lors de l'étude de la répartition de courant en fonction du temps et mesurer l'évolution de cette répartition selon diverses sollicitations.

Partie B: Distribution de courant et performances

Dans cette seconde partie, nous présentons les caractéristiques et performances initiales (BoL = Beginning of Life) générales des AME utilisés, qu'elles soient électrochimiques, physiques, ou morphologiques.

I. Caractérisation électrochimique

En ce qui concerne la caractérisation électrochimique des AME utilisés, nous avons mesuré les courbes de polarisation qui traduisent l'évolution de l'efficacité énergétique de la cellule en fonction de la densité de courant, la surface active des couches catalytiques anodiques, et l'impédance électrochimique, selon les protocoles détaillés dans le Chapitre 2.

1. Courbe de polarisation

Notre courbe de polarisation de référence caractéristique des AME utilisés au laboratoire dans le cadre de nos travaux est présentée Figure 12. La courbe U_{corr} résulte de la correction de la courbe brute par suppression des résistances ohmiques du montage associé à la carte S++[®] (elles sont estimées à $190\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, voir chapitre 2). La valeur de résistance résiduelle est associée à la membrane (environ $350\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Cette valeur est relativement normale, bien que se situant dans la fourchette haute des valeurs habituelles rapportées dans la littérature.

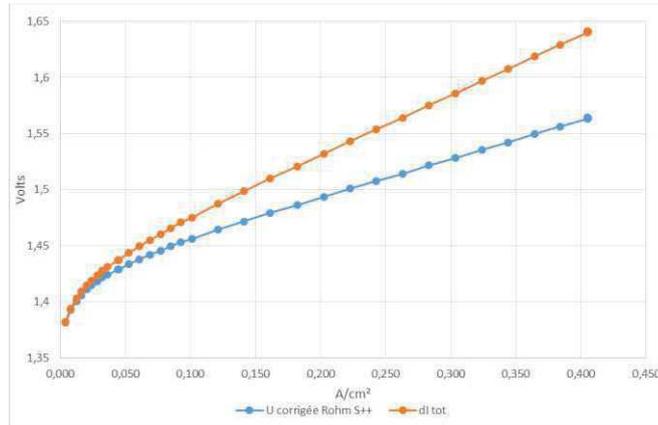


Figure 12: Courbe de polarisation classique initiale d'un AME labo à 80°C (~2mg/cm² IrO₂ / ~1mg/cm² Pt / N117), brute et corrigée de la chute ohmique.

2. Voltampérommétrie cyclique

Les courbes de voltampérommétrie cyclique, mesurées sur les AME utilisés au cours de notre thèse, sont présentées ci-dessous sur la Figure 13. Les différents couples redox sont connus et identifiés (cf. littérature). Bien que les AME aient une composition reproductible, il arrive que les valeurs de courant maximal caractéristiques pour chaque vitesse de balayage soient variables d'un AME à l'autre. Les charges électriques déterminées par le calcul sont proportionnelles au nombre de sites catalytiques disponibles. Cela signifie et confirme que le procédé de fabrication et les conditions de sa mise en œuvre sont des facteurs clé, qui impactent fortement les propriétés des couches catalytiques.

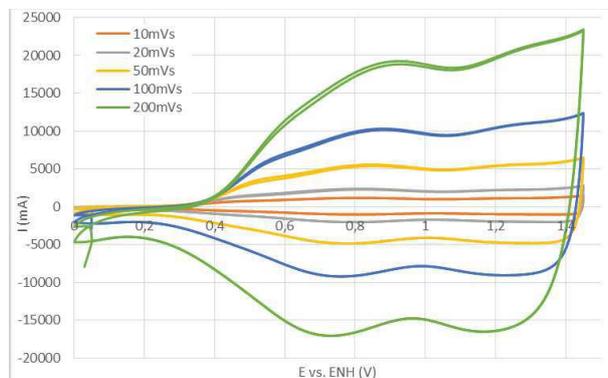


Figure 13: Voltampérommétrie cyclique classique pour une AME à oxyde d'iridium pur, ~2mg/cm², à différentes vitesses de balayage.

3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure 14 montre les diagrammes d'impédance (représentation de Nyquist) mesurés à différents potentiels (dans la zone d'activation et en régime stationnaire) sur un AME similaire au précédent. Le diamètre de l'arc principal décroît progressivement avec la tension de cellule jusqu'à atteindre une valeur stationnaire minimale. La mesure de diagrammes d'impédance à plus forte densité de courant permet, parfois, d'observer à très basse fréquence une limitation par transport de matière (pente semi-infinie à 45°

caractéristique d'un régime diffusionnel). La valeur haute fréquence de l'impédance de cellule est purement ohmique. Sa valeur tend à décroître légèrement sous polarisation stationnaire à densité de courant élevée, en raison des dissipations internes. La valeur de $460 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (mesurée sur la Figure 15) correspond à une résistance ionique de membrane d'environ $270 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, le reste étant attribuable aux résistances électroniques (cf. §1). Cette valeur est inférieure à celle obtenue précédemment par mesure de la pente sur la courbe de polarisation car elle ne contient pas les différentes contributions parasites intégrées dans le cas précédent.

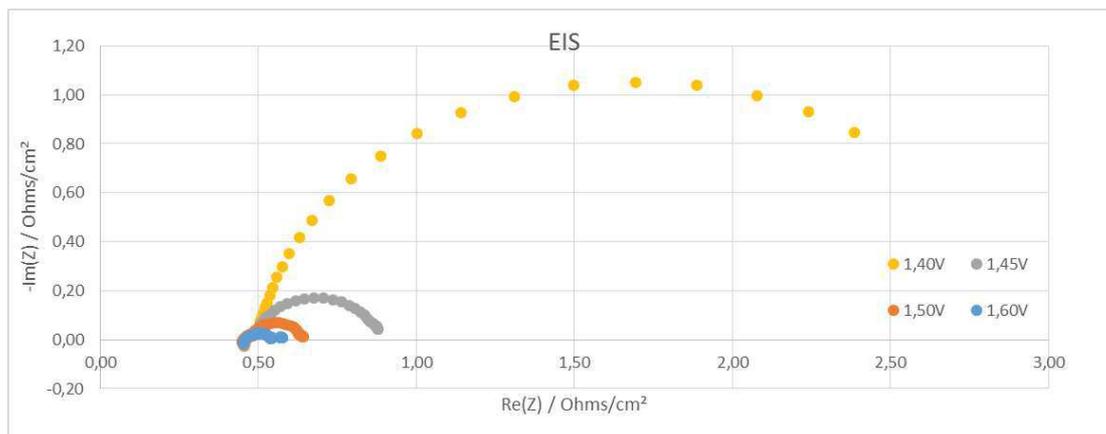


Figure 14: Diagramme d'impédance de Nyquist d'un AME à oxyde d'iridium pur ($\sim 2\text{mg}/\text{cm}^2\text{IrO}_2$), à différents potentiels.

II. Distribution de courant

La distribution initiale (BoL) de courant est très reproductible sur l'ensemble des essais menés, que cela soit avec des AME fabriqués au laboratoire ou avec des AME commerciaux (nous avons notamment testé des AME fournis par la société Fumatech, Allemagne). Lors de ces multiples essais, nous avons observé de manière systématique un appauvrissement en courant sur la périphérie de l'AME (Figure 15). Les ordres de grandeurs des écarts de densité de courant mesurés entre le centre et la périphérie de l'aire active sont, eux aussi, très reproductibles.

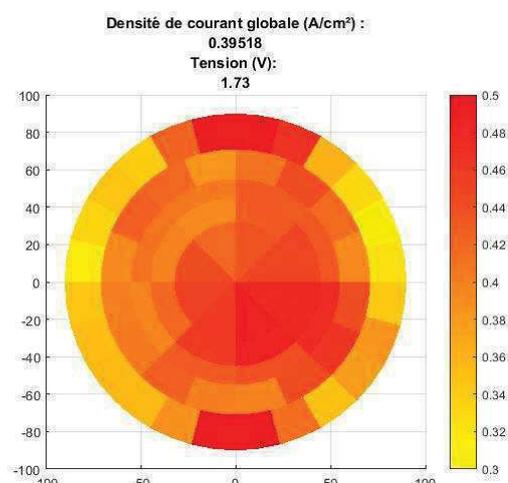


Figure 15: Distribution de courant initiale caractéristique

Cette distribution inhomogène, que nous avons déjà améliorée (cf Partie A:II.2), est problématique, et sa cause n'est pas identifiée. Cela peut provenir d'un problème de design

mais ce n'est pas lié à une limitation par transport de matière, par exemple un apport d'eau insuffisant à la couche active (ou alors, cela n'est pas identifiable aux débits considérés). Ce n'est pas lié non plus à des hétérogénéités sur les couches actives, qui ne seraient pas visibles via les surtensions d'activation locales. Par contre, cela peut provenir d'un régime thermique non-homogène.

III. Distribution de température

1. Description qualitative

La carte de mesure segmentée S++® permet de mesurer également la température de chaque segment (cf. chapitre 2). Cependant, il convient de noter que la carte en question est une carte prototype, et les composants permettant cette mesure ne sont pas standards (ils sont donc moins fiables). En particulier, la valeur de certaines des résistances montées sur la carte n'est pas parfaitement calibrée, ce qui introduit un biais dans certains segments et rend les mesures moins fiables. Par ailleurs, suite à la calibration de la carte en température, nous avons remarqué que la plaque en graphite et les GDL provoquent une dissipation d'environ 5°C entre la température moyenne mesurée par la carte (autour de 75°C), et celle de l'eau en entrée/sortie de la cellule, à 80°C. Nous supposons que cette déviation est due à l'intrusion de la mesure et par conséquent qu'elle est constante pour tous les essais menés à cette température.

Néanmoins, lorsque nous regardons en détail le profil de température, nous observons un écart d'environ 1°C entre les segments périphériques et ceux placés plus au centre (Figure 16). Notre interprétation est que la température plus élevée pour les segments proches des collecteurs de courant (en haut de la figure, cf. Figure 6-a) est due à l'échauffement par effet Joule de cette région en raison du passage de forts courants dans un matériau de section réduite (cf Chapitre 2 Partie B :I :1.3). Nous retrouvons le même écart, avec le même ordre de grandeur, lors de la plupart des essais, y compris après un laps de temps suffisant (plusieurs heures) pour atteindre un régime stationnaire.

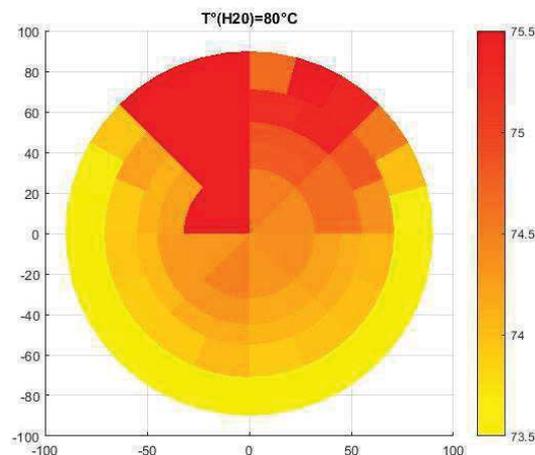


Figure 16: Distribution de température à la surface d'un AME (en °C), pour une température de consigne en eau de 80°C.

En supposant que cet écart de température existe également au niveau de l'AME, il y aurait donc une déperdition de chaleur à sa périphérie, malgré le thermostatage par l'eau d'alimentation. Il est difficile de dire si cette déperdition est liée aux échanges thermiques par convection naturelle avec l'air ambiant à l'extérieur de la cellule (probablement), ou si elle est accentuée soit par un écoulement liquide plus lent ou

déficitaire, soit par le défaut de densité de courant et donc de chaleur dégagée, qui aurait ainsi plus de difficultés à maintenir une température élevée.

Il est important de souligner le fait que, à l'inverse de ce qui est mentionné dans la partie introductive, la baisse de la température induit une baisse de la cinétique de réaction et une hausse des surtensions, et donc que le passage du courant est défavorisé ; la réaction dégageant de la chaleur par effet Joule, moins de courant signifie moins de chaleur produite, et nous voyons qu'il est donc facile de rentrer dans un cercle dégradant qui s'auto-entretient.

2. Approche analytique avec la distribution de courant

Afin de mieux comprendre la relation entre profils de température et de courant, nous avons analysé séparément les courbes de polarisation locales mesurées sur chaque segment. L'équation 1 a été utilisée pour modéliser les courbes courant-tension expérimentales. Plus précisément, nous avons modélisé les courbes de polarisation de 2 segments unitaires représentatifs des zones I+ et I- où une différence de température maximale a été observée. L'identification paramétrique a été faite à l'aide de 3 paramètres principaux :

- La résistance ohmique R_O ;
- La densité de courant d'échange j_0 ;
- Un paramètre b explicitant la surtension η par la relation :

$$\eta = b \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

Eq 2

A l'aide des paires {densité de courant ; température} obtenues, nous avons supposé l'existence d'une activation de type Arrhenius (Eq 3) afin de faire le lien avec la température.

$$i_0 = K \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Eq 3

avec K une constante et E_a l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température. Le rapport des densités de courant d'échange pour les deux zones est égal au rapport inverse des températures :

$$\frac{\log(i_0^-)}{\log(i_0^+)} = \frac{T^+}{T^-}$$

Eq 4

La Table 4 ci-dessous donne les valeurs des ratios $\frac{T^+}{T^-}$ calculés et mesurés via la carte S++® dans deux cas différents (AME et test subi) où les ajustements paramétriques sont jugés appropriés et cohérents. Les résultats sont eux-aussi cohérents dans les deux cas.

| | T+/T- exp. | T+/T- calc. |
|-------|------------|-------------|
| CDP 1 | 1,02 | 1,15 |
| CDP 2 | 1,03 | 1,18 |

Table 4 : Ratios de température mesurés et calculés pour 2 segments I+ et I- dans le cas de 2 AME différentes.

Les valeurs obtenues par le calcul sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées mais les différences sont significatives. Surtout, la différence de température

calculée est plus grande que celle mesurée. Cela signifie que rigoureusement, pour la différence de densité de courant mesurée, l'écart est tel que la température devrait être de plus de 10°C inférieure à la mesure en périphérie. Deux explications peuvent être avancées : soit la dépendance en température du i_0 selon une loi d'Arrhenius est à remettre en cause, soit il existe un thermostatage suffisant de l'AME par l'eau d'approvisionnement qui annule en grande partie le différentiel de température engendré par la chaleur de réaction.

La seconde explication semble plus crédible mais induit un corollaire préjudiciable : si la température est maintenue artificiellement à un niveau plus élevé que ce que permet le dégagement thermique de la réaction, elle devrait nécessairement favoriser cette réaction, ce qui résulterait en un courant plus élevé. Sauf à dire que le courant mesuré, déjà éloigné de sa valeur cible, est en fait le résultat de cette faveur et qu'il serait théoriquement encore plus éloigné (peu probable), cela signifie finalement que la température n'est pas le facteur déterminant expliquant la différence de densité de courant. Elle peut y contribuer marginalement, mais n'en est pas la cause principale, à chercher ailleurs donc.

IV. Analyses complémentaires

1. Caractérisation locale

Une technique de caractérisation locale simple a été développée au laboratoire, en utilisant la segmentation de la carte S++®. Elle permet d'effectuer des mesures électrochimiques locales non destructives sur des AME de grande surface. Les mêmes caractérisations électrochimiques sont possibles avec ce procédé, qui permet également de faire travailler la zone restreinte choisie à forts courants. Le principe est simple : il s'agit d'insérer un masque isolant électrique (par exemple un film PTFE de 50µm d'épaisseur) entre la carte S++® et la plaque graphite, après démontage. Une découpe laser permet d'évider la zone d'intérêt (ce peut être par exemple un ou plusieurs segments de la carte S++®). L'espace vide (fenêtre) laissé par la découpe est comblé par un tissu fin en titane (ou un feutre de carbone conducteur électronique) de la même épaisseur que le masque. Sous polarisation, le courant électrique circule uniquement à travers cette fenêtre. En utilisant un jeu de masques, nous pouvons ainsi procéder à l'adressage local d'un ou plusieurs segments choisis (voisins ou pas), tout en maintenant un courant nul sur le reste de la surface. Un exemple type est fourni sur la (Figure 17).

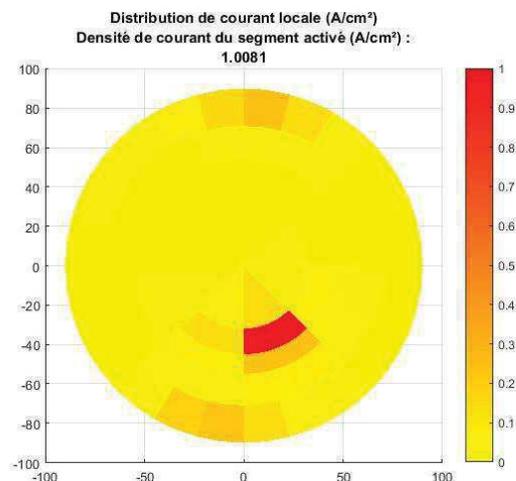


Figure 17: Image de la caractérisation locale d'un seul segment avec un masque isolant segmenté.

La Figure 17 montre que le courant électrique mesuré par la carte S++[®] ne circule qu'à travers la fenêtre. Elle montre également que les segments voisins de la fenêtre sont traversés par un courant résiduel 5 à 10 fois plus faible. Cela peut provenir (i) d'un mauvais alignement des pièces et donc d'un chevauchement partiel de différents segments qui ne sont pas parfaitement alignés ; (ii) d'une découpe et/ou d'un positionnement de la zone conductrice pas tout à fait exact qui déborde sur les segments voisins ; (iii) d'un léger effet répartiteur latéral sous le masque. Ces déviations sont donc majoritairement des artefacts expérimentaux. D'autres segments plus éloignés (en haut et en bas de la cellule), sont également traversés par un courant non nul. Néanmoins, cette mesure permet aussi de valider l'utilité des plaques graphite segmentées, et de limiter, voire empêcher, l'évasion des lignes de courant dans son épaisseur.

Il est important de remarquer que cette technique est peu intrusive (seul le masque de faible épaisseur est ajouté dans l'empilement). Les résultats obtenus sont donc représentatifs du fonctionnement normal de la cellule. Le seul inconvénient est la nécessité de démonter/remonter la cellule pour changer le masque, ce qui à la longue a un impact négatif sur les performances, notamment celles de l'AME.

2. Caractérisation *post-mortem*

L'analyse « post-mortem » des AME par microscopie électronique à balayage (MEB) apporte un ensemble d'informations structurales sur la membrane et les couches catalytiques. Les échantillons sont généralement préparés par cryofracture (prélèvement d'une petite section d'AME qui est ensuite immergée dans l'azote liquide ; l'échantillon devient cassant ; il est rompu mécaniquement). L'observation consiste à prendre une image en coupe. Les comparaisons visuelles effectuées avec un AME de référence (en général une structure d'AME observée au BoT = Beginning of Test ou au « BoL » = Beginning of Life) permet de mettre en évidence des modifications liées à la séquence expérimentale utilisée. Un exemple d'AME « BoT » est représenté sur la Figure 18. La micrographie montre qu'avant même la mise en fonctionnement électrochimique, les couches catalytiques ne sont pas uniformes. En différents endroits, les couches actives sont décollées de la membrane. Il s'agit la plupart du temps d'artefacts liés à la préparation des échantillons (par exemple la contraction de la membrane à froid), en dépit des précautions qui peuvent être prises. En effet, ce type de décollement est présent sur quasiment tous les échantillons observés, vieilliss ou non, et peut donc être dû à un biais systématique lors de la préparation. Ces décollements traduisent également le fait que les dépôts ne sont pas très adhérents, et donc que les méthodologies de dépôt ne sont pas optimales (par exemple le séchage de l'encre est trop rapide et ne permet pas une bonne accroche sur le support de dépôt).

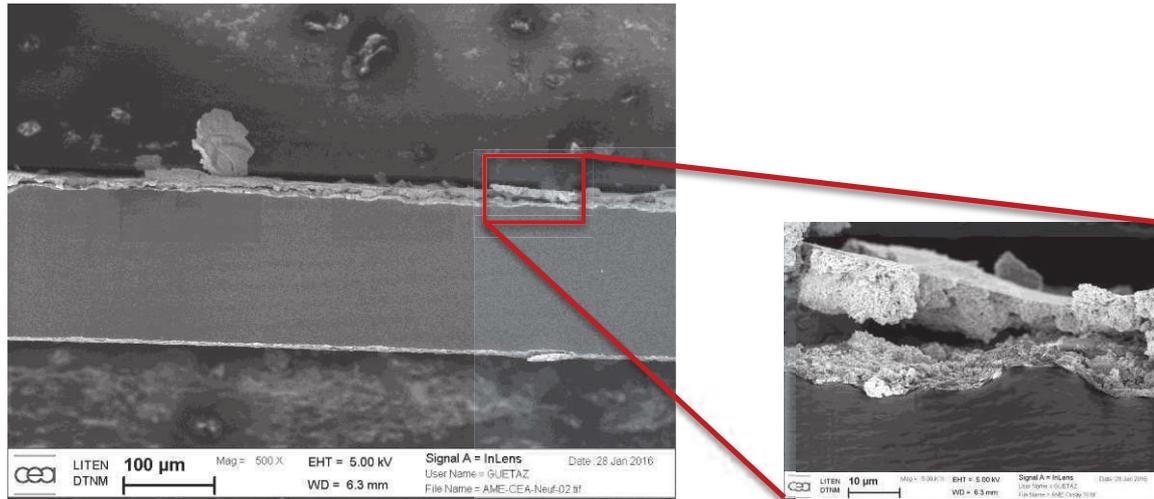


Figure 18: Images MEB d'un AME neuf vu en coupe, préparé par cryofracture.

Partie C: Etude en vieillissement

I. Caractérisation électrochimique

1. Protocoles élémentaires

Dans ce paragraphe, nous décrivons les protocoles de vieillissement que nous avons utilisés pour caractériser nos AME. Dans la littérature, ce type de protocole est habituellement appelé protocole AST (Ageing Stress Test).

1.1. Tests stationnaires

Les protocoles de fonctionnement en régime stationnaire (densité de courant constante sur de longues périodes) sont les moins agressifs pour les cellules d'électrolyse PEM. Des fonctionnements de plusieurs dizaines de milliers d'heures ont été rapportés dans la littérature (par exemple, $4 \mu\text{Volt/h}$ de dégradation après 60,000 heures de fonctionnement à $1,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)⁹. Ce type de fonctionnement est utilisé dans l'industrie pour la production continue d'hydrogène qui est utilisé comme réactif chimique. Nous avons utilisé ce type de protocole comme référence. Pour les raisons évoquées dans le chapitre 2, le courant maximum imposé à notre cellule de test est de 100A (soit une densité de courant maximale de $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

1.2. Tests dynamiques

Les tests dynamiques (densité de courant transitoire) permettent d'accélérer la cinétique des mécanismes de vieillissement. Ils sont aussi d'un intérêt pratique pour étudier le comportement des cellules d'électrolyse PEM couplées à des sources de puissance variables (solaire-PV, éolien, ou services aux réseaux électriques). Ils consistent à alterner des paliers de courant dont la durée, la fréquence et l'amplitude sont paramétrables. Les deux types d'AST que nous avons utilisés, fondés sur des facteurs de charge distincts, sont issus du projet européen Novel (coordonné par le Sintef, Norvège, <https://www.sintef.no/Projectweb/NOVEL/>) auquel participe le CEA-LITEN.

1.2. a) AST 1

Le premier protocole appelé AST1 possède un faible facteur de charge (temps(I_{max})/temps(tot) = 33%, cf. chapitre 2). Il est utilisé pour faire vieillir préférentiellement la membrane plutôt que les internes de la cellule ou les couches catalytiques de l'AME. Les densités de courants maximales et minimales identifiées dans le projet Novel ont été transposées à notre cellule (0,4 A.cm⁻² et 0,1 A.cm⁻² respectivement). Les durées stationnaires des paliers sont les mêmes que celles du protocole Novel (15 minutes à forte densité de courant et 30 minutes à faible densité de courant). Ce protocole de vieillissement automatique est appliqué en continu (24h/24). Une courbe de polarisation complète est mesurée automatiquement toutes les 24h.

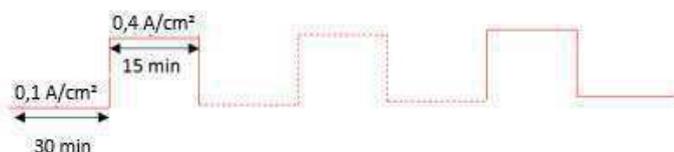


Figure 19: Profil de courant utilisé pour le protocole AST1.

1.2. b) AST 2

Le second protocole utilisé est appelé protocole AST2. Il diffère du premier uniquement via son facteur de charge : le palier à bas courant ne dure plus que 15 minutes, ce qui correspond à un facteur de charge de 50%. Ce second protocole est utilisé pour faire vieillir préférentiellement le catalyseur des couches catalytiques.

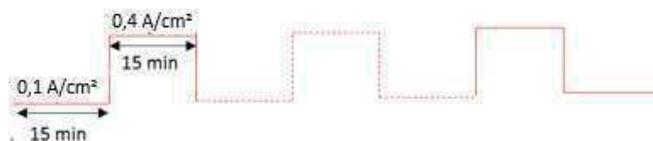


Figure 20: Profil de courant utilisé pour le protocole AST2.

2. Protocoles séquentiels

Il est possible de construire des AST plus élaborés en associant plusieurs des protocoles élémentaires décrits dans le paragraphe précédent. Pour désigner ce type de protocole « composite », nous utilisons le terme de « séquence » ou « protocole séquentiel ». Un protocole séquentiel comporte plusieurs phases, chaque phase étant un des protocoles élémentaires décrits précédemment. Les séquences utilisées pour caractériser nos AME sont détaillées dans la Table 5 ci-dessous.

| | Phase 1 | Phase 2 | Phase 3 |
|------------|-----------|------------|------------|
| SÉQUENCE 1 | AST 1 24h | Stat 350h | AST 1 100h |
| SÉQUENCE 2 | Stat 150h | AST 2 300h | Stat 100h |

Table 5: Description des différentes phases des séquences ou protocoles séquentiels utilisés.

Le rôle de la première séquence qui débute par une phase d'AST est de solliciter assez fortement l'AME dès le début de vie et de mesurer l'impact d'un tel mode de fonctionnement sur la vitesse de dégradation. En effet, lors des premières heures, l'AME n'est pas complètement stabilisé ou activé (malgré l'étape de conditionnement préalable) et

son comportement tend à évoluer rapidement. C'est un peu l'équivalent de la période de rodage des moteurs thermiques. Nous avons cherché à savoir si ce type de forte sollicitation est plus préjudiciable en début de vie et si oui, de déterminer la période de rodage. La phase AST 1 est utilisée en début et en fin de séquence. Elles sont séparées par une phase stationnaire intermédiaire. Plusieurs indicateurs de performance sont utilisés en début et en fin de séquence pour mesurer d'éventuelles évolutions : courbe de polarisation, EIS, voltampérométrie cyclique. Une analyse sommaire (courbe de polarisation + EIS) est effectuée entre chaque phase.

La seconde séquence est utilisée pour tester des AMEs à faible chargement catalytique (cf paragraphe suivant). Elle débute par une phase de stabilisation stationnaire en début de vie, issue des résultats de la séquence précédente. Elle se poursuit par une phase à fort facteur de charge afin d'accélérer la dégradation du catalyseur stabilisé et de permettre une oxydation plus prononcée des poreux de titane. Elle se termine par une phase stationnaire qui permet une comparaison directe avec la phase du début.

Ces deux séquences ont été construites avec un temps de test total à peu près équivalent (474 heures pour la séquence 1 contre 550 heures pour la séquence 2) mais des temps en cyclage différents. Cela permet de comparer l'impact des cycles entre eux et avec les phases stationnaires. Cela permet aussi d'obtenir une information sur le vieillissement global, représentatif du même temps calendaire d'utilisation. Grâce à ces comparatifs, nous espérons mettre au jour des tendances concernant des zones de dégradation privilégiées, des conditions d'utilisation plus dégradantes ou au contraire particulièrement favorables.

3. AME testés

La première séquence a été utilisée sur un AME standard fabriqué au laboratoire. Il est composé d'une membrane en Nafion 117®, d'une anode en oxyde d'iridium chargée à $1,16\text{mg}_{\text{IrO}_2}/\text{cm}^2$, et d'une cathode en platine sur support carboné chargée à $0,67\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Il sera nommé S1 par la suite.

La deuxième séquence a été utilisée sur un AME innovant, dans la continuité des travaux développés au cours de la thèse de C. Rozain¹⁰ au CEA. Il est constitué d'une anode en oxyde d'iridium supporté sur des particules de titane, et d'une cathode classique chargée à $0,85\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, sur membrane N117. L'objectif de cette composition particulière d'anode est de réduire fortement les chargements en oxyde d'iridium, grâce au support titane qui favorise la conduction électronique en jouant le rôle de « relais » entre le poreux de titane les particules électro-actives de la couche catalytique. La teneur en oxyde d'iridium utilisée est faible (environ $0,25\text{mgIrO}_2/\text{cm}^2$). L'utilisation d'une faible teneur en catalyseur permet d'observer les phénomènes de dégradation de catalyseur de manière plus rapide ou plus prononcée. Cet AME est noté S2.

II. Suivi des performances

Comme indiqué plus haut, un ensemble de paramètres ont été mesurés tout au long des séquences, afin de suivre l'évolution des performances en fonction du temps. Dans ce paragraphe, nous montrons l'évolution des performances et de certains des paramètres clés pour chacune des phases de test.

1. Séquence 1

Les résultats obtenus en utilisant la première séquence montrent que la cinétique de dégradation est beaucoup plus importante que celles observées habituellement et rapportées dans la littérature (par exemple $95\mu\text{V/h}$ mesurés par Grigoriev *et al.*¹¹) : la tension de cellule augmente de $7,65\text{mV/h}$ sur les paliers à fort courant et de $3,36\text{mV/h}$ sur les paliers à faible courant. Le stress électrochimique exercé sur l'AME est très prononcé en début de vie, particulièrement à hauts potentiels (la cinétique est doublée). Les mêmes cycles réalisés dans la phase 3 montrent une cinétique de dégradation nettement plus faible, même à haut potentiel ($475\mu\text{V/h}$ sur les 80 premières heures), et sur une durée de test plus longue. Les valeurs obtenues sont comparables à certaines valeurs de la littérature en régime stationnaire⁷. Au début de la phase en régime stationnaire, la tension de cellule augmente de manière rapide au cours des 50 premières heures, avant d'atteindre une valeur plus ou moins stable ; la vitesse de dégradation mesurée ($45\mu\text{V/h}$ sur la partie stable uniquement) est plus élevée que la normale ; elle est peut-être due à la valeur élevée de la tension de cellule ($>2,25\text{V}$). En fin d'essai, la tension de cellule à fort courant subit une augmentation assez rapide. Cette évolution est corrélée à l'augmentation rapide du taux de H_2 dans O_2 (mesuré en sortie anodique, après séparation eau-gaz et séchage des gaz). Ces évolutions sont caractéristiques d'une défaillance de la membrane (affinement prononcé, percement) ou d'une fuite interne. Elle oblige de terminer le test par mesure de sécurité. La courbe de polarisation mesurée en fin de test (« EoT » = End of Test ou « EoL » = End of Life) est représentée sur la Figure 21 d). Elle traduit une forte augmentation de la résistance interne de la cellule. Cela est dû principalement à l'oxydation des collecteurs poreux en titane, sous fortes tensions de cellule¹². Nous verrons plus loin que la résistance ionique de la membrane n'a pratiquement pas changé au cours du test.

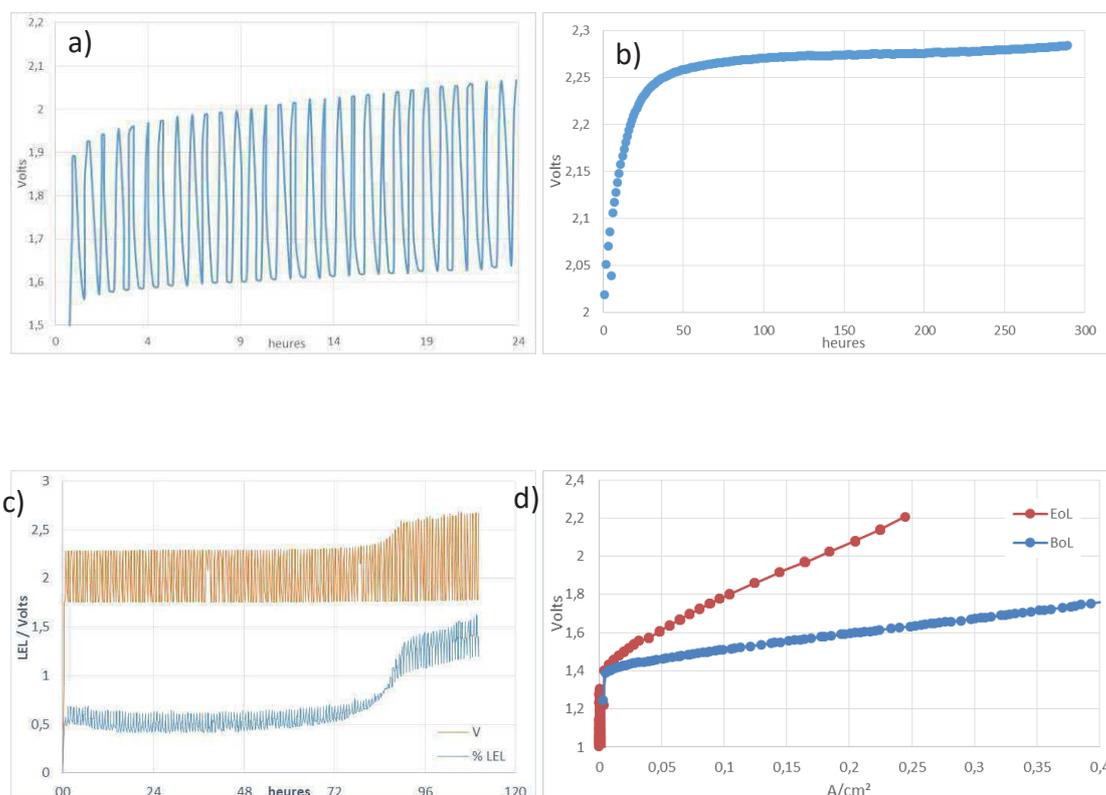


Figure 21: Evolution de la tension de cellule pour les 3 phases de test de la séquence 1 (a-c)), et des courbes de polarisation entre le début et la fin du protocole (d)).

2. Séquence 2

Contrairement à ce que nous pensions, la première phase stationnaire de la séquence 2 à un impact assez important sur les performances (Figure 22). La cinétique de dégradation de la tension ($307\mu\text{V/h}$) est élevée par rapport aux valeurs de référence ($<10\mu\text{V/h}$). Ensuite, durant la phase de vieillissement accéléré (qui a dû être interrompue puis relancée suite au remplacement d'une pompe défectueuse sur le banc de test), la tension de cellule augmente aussi rapidement, avec une pente de $400\mu\text{V/h}$ sur les paliers à bas courant et $850\mu\text{V/h}$ sur les paliers à fort courant. Il est à noter qu'à la suite de l'interruption du test, la tension a chuté au redémarrage, mais a ensuite continué à augmenter à un rythme plus rapide, une tendance déjà rapportée dans la littérature¹²). A la fin de l'essai, nous remarquons une nette dégradation des performances sur la courbe de polarisation, là encore due à une franche augmentation de la résistance ohmique, qui est passée de $450\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ à $1600\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

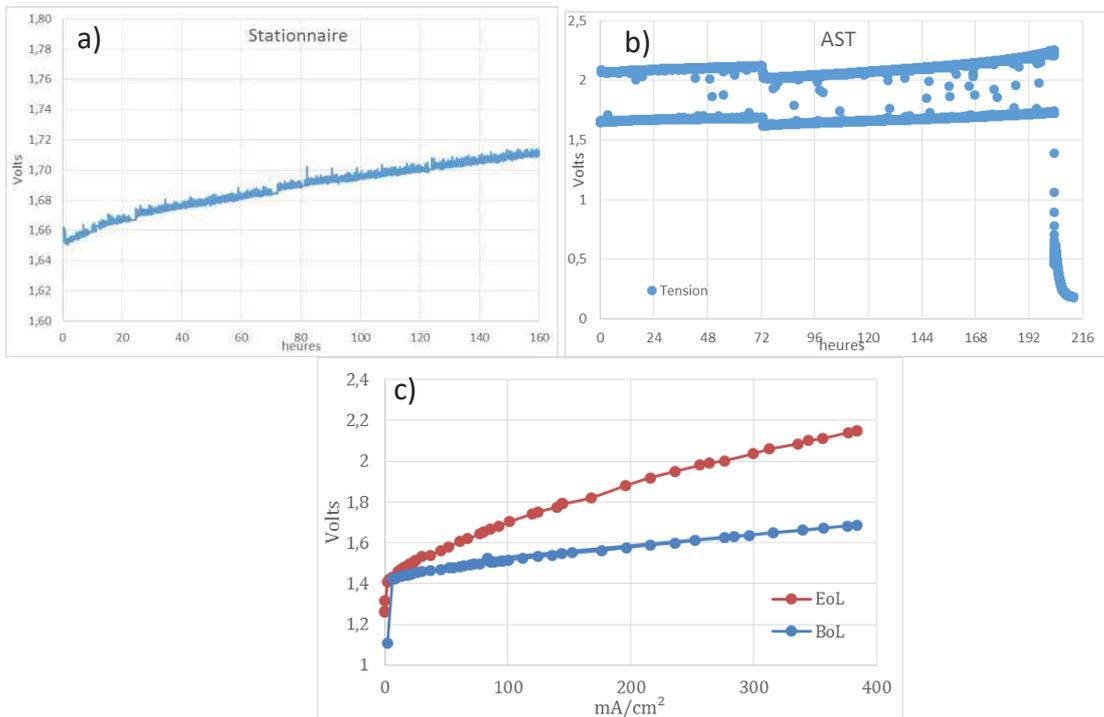


Figure 22: Evolution de la tension pour chaque phase de test: a) stationnaire ; b) cyclage. c) courbes de polarisation en début et fin de vie.

III. Distribution de courant et température

Dans un souci de lisibilité et afin de faciliter les comparaisons visuelles, l'ensemble des images présentées ci-dessous concernant la distribution de courant, sauf mention contraire, ont été obtenues avec un courant nominal stabilisé de 100A ($0,4\text{ A/cm}^2$), et les échelles ont été normalisées à $\pm 25\%$ de cette consigne, soit entre $0,3$ et $0,5\text{ A/cm}^2$. Les images montrant la répartition de température sont dépendantes de la température moyenne mesurée, mais les échelles sont dimensionnées à $\pm 1^\circ\text{C}$ de cette valeur moyenne afin de faciliter la lecture des graphes.

1. Distribution instantanée

1.1. Séquence 1

Les distributions de courant mesurées en début et en fin de vie sont représentées sur la Figure 23. Celle de la température, uniquement en début de vie suite à la déviation de la mesure au cours de l'essai et l'impossibilité d'obtenir des données fiables et exploitables, est représentée sur la Figure 24.

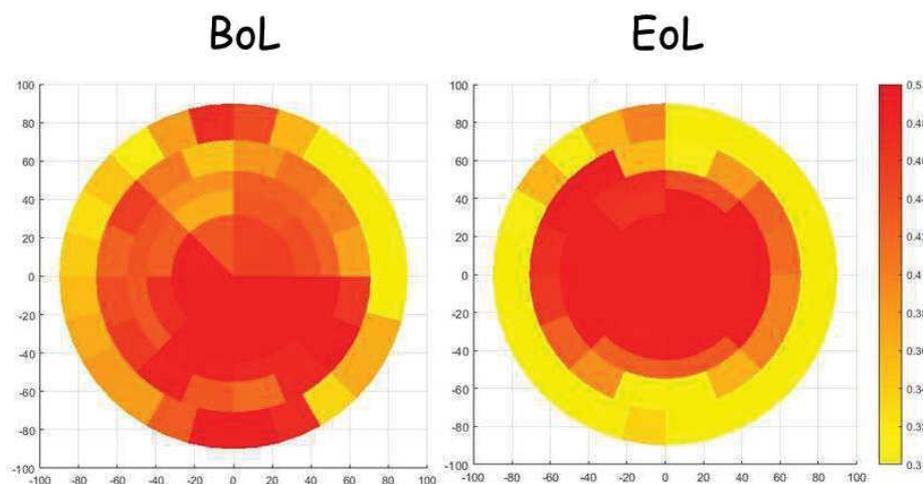


Figure 23: Distribution de courant en début de vie (BoL) et fin de vie (EoL) pour l'AME S1 (A/cm²).

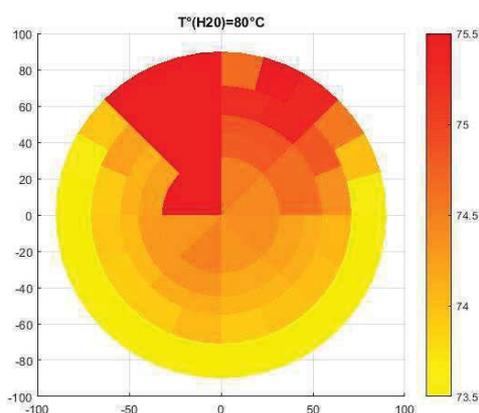


Figure 24: Distribution de température initiale après stabilisation.

La Figure 23 montre clairement que les lignes de courant ont tendance à se concentrer au centre de l'AME entre le début et la fin de la séquence : les segments périphériques subissent une perte de densité de courant d'environ 50mA/cm², alors que les segments les plus centraux gagnent environ 65mA/cm². Cette réorganisation est surprenante. Elle signifie que toute une région de l'AME (environ 25% de la surface totale si l'on considère la surface de la dernière couronne de segments), bien que la quantité de catalyseur soit homogène sur toute la surface, est beaucoup moins utilisée que ce pour quoi elle a été dimensionnée. En d'autres termes, elle est surchargée en catalyseur par rapport au courant qui la traverse, alors que la zone centrale est hyper-sollicitée. Cette différence de densité de courant locale peut vraisemblablement conduire à des phénomènes de vieillissement distincts, soit dans leur nature soit dans leur cinétique, ce qui dans tous les cas est préjudiciable à la durée de vie de l'AME.

En ce qui concerne la température, nous observons la même disparité entre la couronne périphérique et le reste de l'AME en début de vie. Ceci pourrait expliquer en partie la différenciation des régimes de courant au cours du vieillissement, mais une mesure fiable finale fait fortement défaut pour confirmer l'évolution de la distribution de température.

1.2. Séquence 2

Les distributions initiales et finales obtenues avec l'AME S2 sont représentées sur la Figure 25. Là encore, la distribution initiale en courant est légèrement inhomogène entre la périphérie et le reste de l'AME. Cette différence s'accroît au cours du test. Nous voyons de nouveau cette tendance à la concentration des lignes de courant vers le centre de l'AME, toujours aux dépens de la région périphérique. Les graphes de température ne sont pas présentés car les données obtenues sont difficilement exploitables.

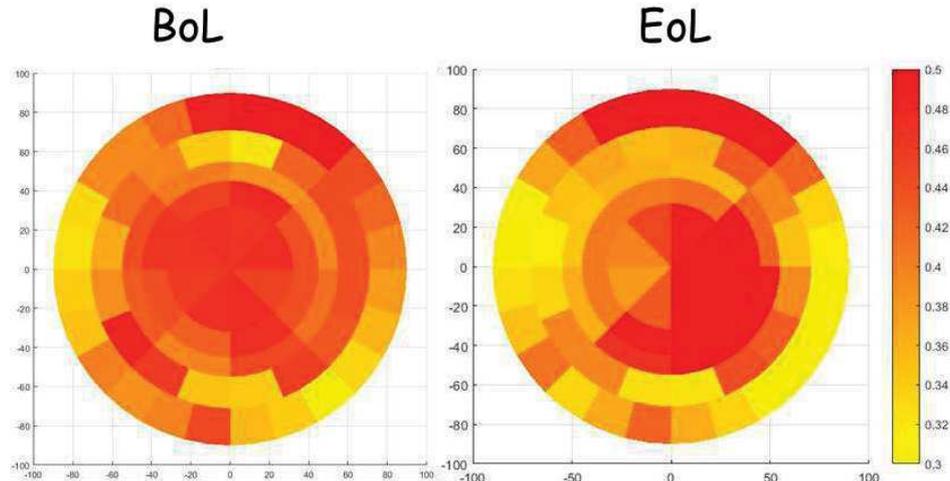


Figure 25: Distribution de courant en début de vie (BoL) et fin de vie (EoL) pour l'AME S2 (A/cm²).

2. Evolution de la distribution

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent montrent les distributions instantanées de courant en début et en fin de séquence de vieillissement. Nous avons ensuite cherché à quantifier l'évolution de cette distribution. Pour cela, nous avons calculé pour chaque phase de test et pour le protocole complet, la différence entre les valeurs des distributions finales et initiales. Nous avons calculé pour chaque segment la différence de densité de courant moyenne entre le début et la fin du test. Un code couleur permet de visualiser instantanément l'évolution positive ou négative (en valeur) de la densité de courant à travers chaque segment. L'intensité des couleurs permet une comparaison quantitative rapide. Pour une meilleure lisibilité des résultats obtenus, l'ensemble des images suivantes traduit une évolution de $\pm 0,1 \text{ A.cm}^{-2}$, suffisante pour être à la fois représentative et quantitative. La couleur blanche représente une évolution nulle. La couleur rouge représente un gain de densité de courant et la couleur jaune une perte de densité de courant.

2.1. Séquence 1

Les Figure 26 et Figure 27 montrent l'évolution de la distribution de courant pour chaque phase de la séquence 1 et pour la séquence entière.

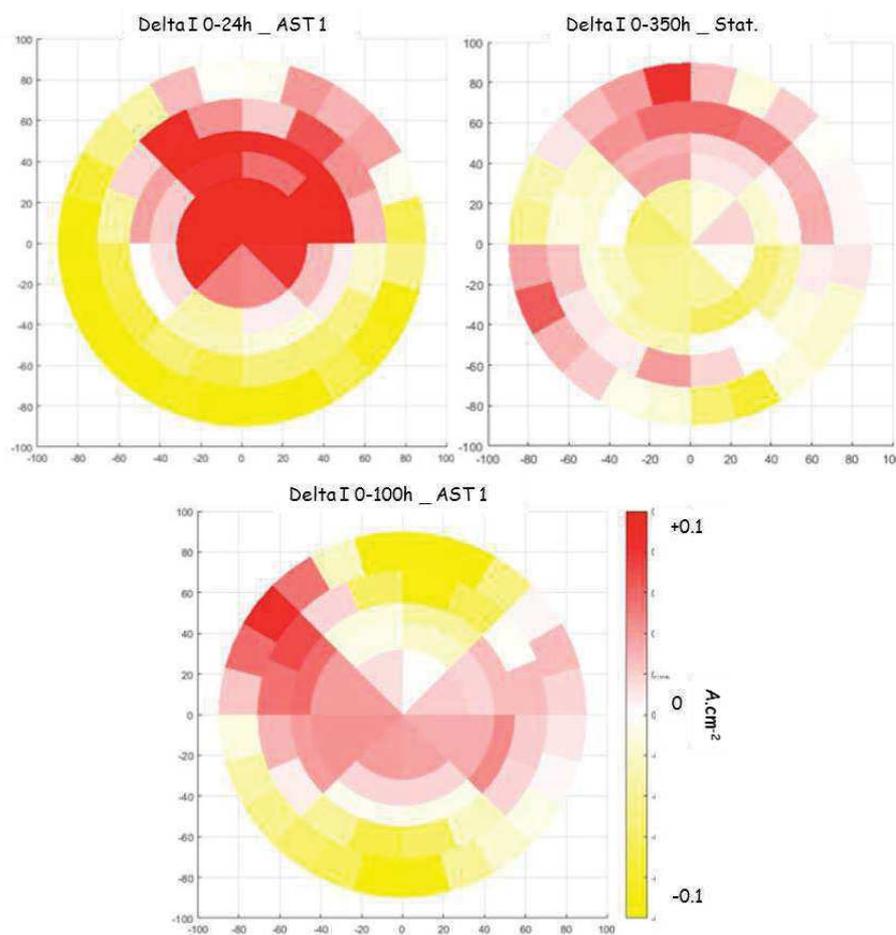


Figure 26: Evolution de la distribution de courant entre le début et la fin de chaque phase de test pour l'AME S1 (A/cm²).

Le fort contraste de couleur obtenu à la fin de la phase 1 montre que cette phase est très sollicitante pour l'AME. Rien ne permet de statuer pour le moment lequel du gain ou de la perte de courant local est le plus préjudiciable, et même s'ils le sont vraiment, mais toujours est-il que de telles amplitudes de variations ne sont probablement pas bénéfiques pour un bon fonctionnement. Nous notons également une forte différenciation spatiale entre d'une part la zone d'entrée d'eau et la zone périphérique, et d'autre part la zone de sortie et la zone centrale de l'AME. Ces résultats suggèrent que la concentration des lignes de courant vers le centre de l'AME est peut-être due à un apport plus ou moins bon en eau. La troisième phase de la séquence laisse elle-aussi apparaître des zones géographiques distinctes. Les variations sont assez proches des précédentes si l'on considère une extension aux segments directement voisins, mais leur amplitude est moindre, malgré une durée de phase 4 fois supérieure. Cela signifie que le régime variable appliqué à ce moment du test est beaucoup moins stressant pour l'AME.

A contrario, au cours de la deuxième phase en régime stationnaire (durée de 300h beaucoup plus longue que les deux autres), la dispersion géographique entre les segments semble beaucoup moins nette, et les déviations sont d'intensité bien plus faible. Cela traduit un fonctionnement plutôt homogène tout au long de cette phase.

L'évolution cumulée sur la durée totale du test (cf. Figure 27) confirme très nettement cette tendance de différenciation spatiale, clairement entre l'entrée et la sortie des fluides de la cellule.

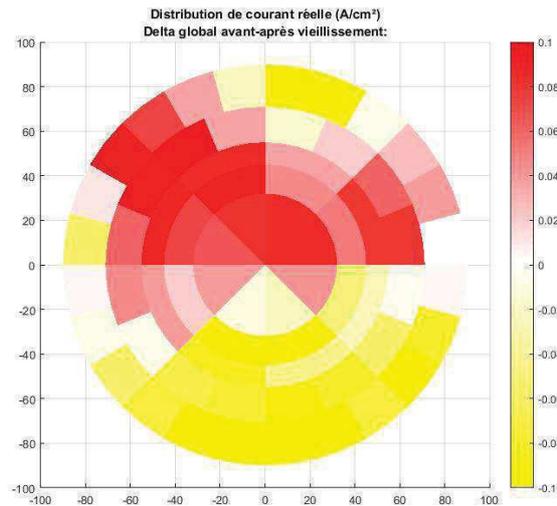


Figure 27: Evolution de la distribution de courant sur la totalité du test pour l'AME S1 (A/cm²)

2.2. Séquence 2

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 28 et sur la Figure 29. Pour ce qui est de la phase en régime stationnaire, nous observons une évolution similaire à celle de la séquence précédente : la région périphérique gagne en densité de courant alors que le reste de l'AME en perd légèrement ou reste stable. En revanche, pour la phase de cyclage, nous observons une évolution assez différente, au moins dans la forme. La différenciation spatiale reste nette mais l'effet est inverse : la région subissant un net gain de densité de courant se situe toujours au centre, mais cette fois, majoritairement du côté amont de l'écoulement. L'intensité des gains ou pertes est bien moindre que dans le cas de la séquence 1, ce qui indique une sensibilité moins importante de l'AME aux variations de consignes. Cela est vraisemblablement causé par l'activation électrochimique locale plus homogène lors de la première phase de test en régime stationnaire.

Au final, même si deux zones de forte intensité se dessinent, et que la tendance à la concentration des lignes de courant au centre de l'AME est confirmée, la variation relative de courant est moins intense lors de la séquence 2, y compris durant la seule phase d'AST.

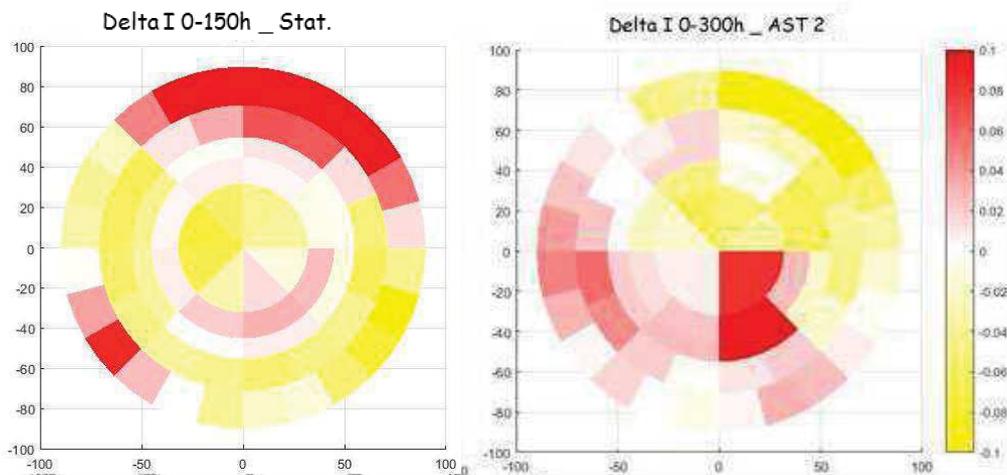


Figure 28: Evolution de la distribution de courant entre le début et la fin de chaque phase de test pour l'AME S2 (A/cm²)

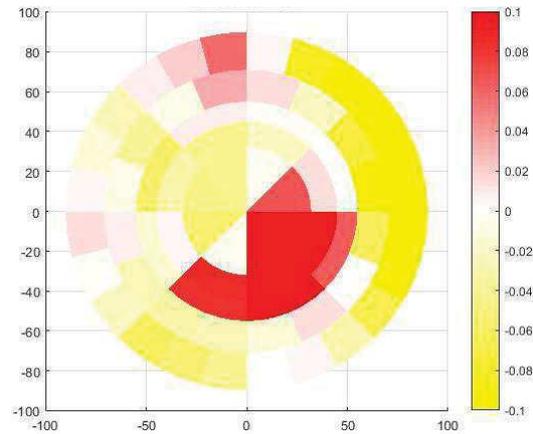


Figure 29: Evolution de la distribution de courant sur la totalité du test pour l'AME S2 (A/cm²).

Ces différents essais nous permettent d'arriver à une conclusion importante : les premières heures de fonctionnement d'un AME déterminent le niveau de performance dans la durée. L'activation locale du catalyseur dépend fortement des conditions opératoires. Nous avons mis en évidence l'impact très négatif d'un début de vie soumis à des sollicitations intenses, qui se répercute ensuite longtemps sur les performances ; à l'inverse, une sollicitation stable et peu intense en début de vie permet une homogénéisation de l'activation du catalyseur sur toute la surface. Une telle période de rodage (appelée communément « conditionnement ») favorise par la suite un fonctionnement bien plus stable, même en conditions stressantes.

3. Analyses complémentaires

Afin d'analyser de manière plus détaillée les tests de vieillissement, nous avons effectué des essais complémentaires visant à recueillir une plus grande variété d'informations locales, notamment des images de microscopie et des données sélectrochimiques.

3.1. Séquence 1

A l'issue de cette séquence, des échantillons ont été prélevés sur l'AME afin d'effectuer des caractérisations post-mortem. Nous avons effectué des prélèvements dans 3 zones distinctes (cf. Figure 30). L'une d'entre elles appelée I- correspond à la région jaune ayant subi une perte de densité de courant. L'autre appelée I+ est située dans la région rouge à l'évolution inverse. La 3^e est la région blanche, neutre, n'ayant ni gagné ni perdu en densité de courant : elle sert de référence (appelée Ref. par la suite).

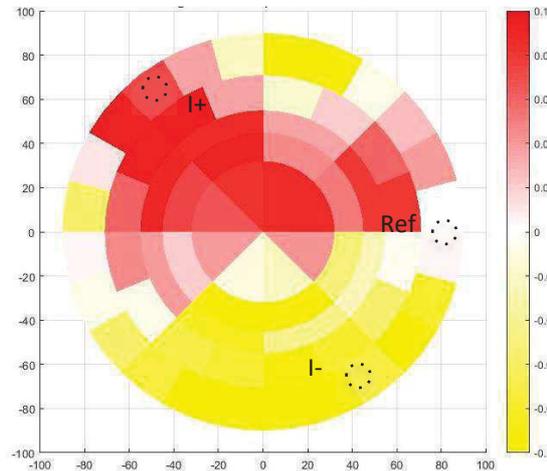


Figure 30: Zones de prélèvement des échantillons pour les analyses post-mortem de l'AME S1.

3.1. a) MEB

La Figure 31 regroupe les images MEB obtenues en coupe sur ces trois échantillons. Il ressort de ces observations visuelles que la couche catalytique côté oxygène est plus dégradée que celle du côté hydrogène. L'épaisseur résiduelle de la membrane varie également : elle est plus fine pour l'échantillon I+. Cette observation est reproductible sur différentes localisations de 2 échantillons de chaque zone. Elle confirme les observations rapportées dans la littérature¹¹. L'amincissement mesuré dans la région I+ est d'environ 15%. Il n'apparaît pas sur les 2 autres régions (I- et Ref) ce qui démontre l'existence d'un lien direct entre vitesse d'amincissement de la membrane et valeur de la densité de courant locale. Les données obtenues avec la carte S++® dans ces différentes régions montrent que le gain en densité de courant est similaire à la perte (perte de -0,35 A dans les régions I- et gain de +0,32 A dans les régions I+). Ce qui est logique car la densité de courant moyenne est constante. Cela prouve une réorganisation cohérente des lignes de courant selon l'évolution de la résistance de membrane locale. Ces valeurs absolues correspondent à une variation relative de densité de courant entre le début et la fin du protocole de respectivement -20% et de +17%. De tels écarts ne sont pas cohérents avec une diminution de résistance de 15%, même en considérant celle-ci intégralement due à la résistance protonique de la membrane, et un simple lien ohmique. D'autres phénomènes, ayant des conséquences similaires, restent donc à identifier.

La comparaison des échantillons vieillis avec des échantillons neufs montre que les couches catalytiques ne sont pas parfaitement identiques. Les épaisseurs de l'anode (5-8 μ m) et de la cathode (3-5 μ m) restent proches. Mais nous observons (Figure 32) une différence dans la constitution des électrodes. Sur la Figure 32, nous remarquons que la couche de catalyseur anodique de l'AME vieilli est plus compacte que celle de l'AME neuf, et que sa macroporosité a disparu. Cela semble indiquer une sorte d'effondrement, ou d'écrasement de la couche catalytique lorsqu'elle est en fonctionnement et sous contrainte. Il en résulte peut-être un accès plus difficile aux sites catalytiques, et des surtensions plus importantes.

Cependant, aucun phénomène d'agrégats ou de dégradation prononcée n'est observé, et il n'apparaît pas de différence mesurable entre les échantillons I+ et I-.

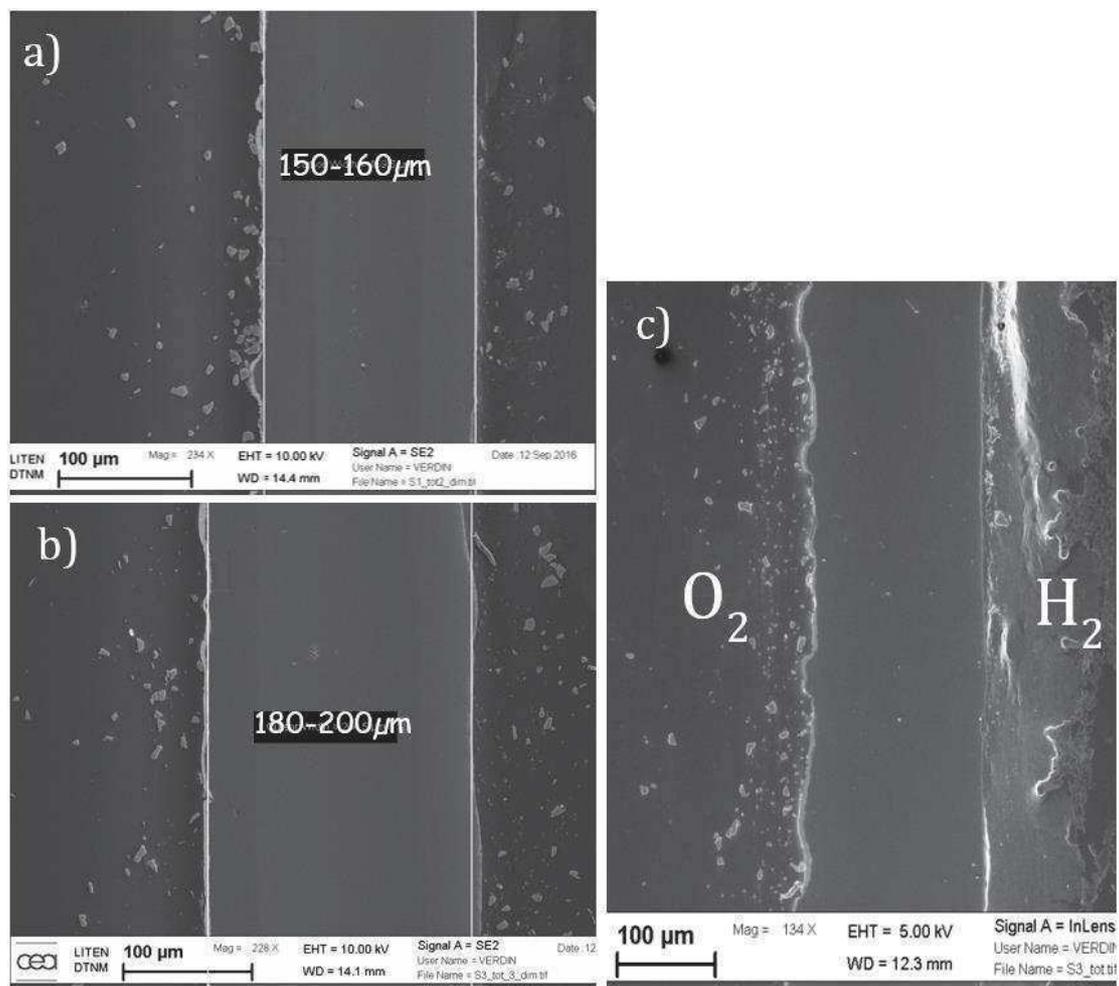


Figure 31: Images MEB des échantillons a) I+ ; b) I- ; c) Ref.

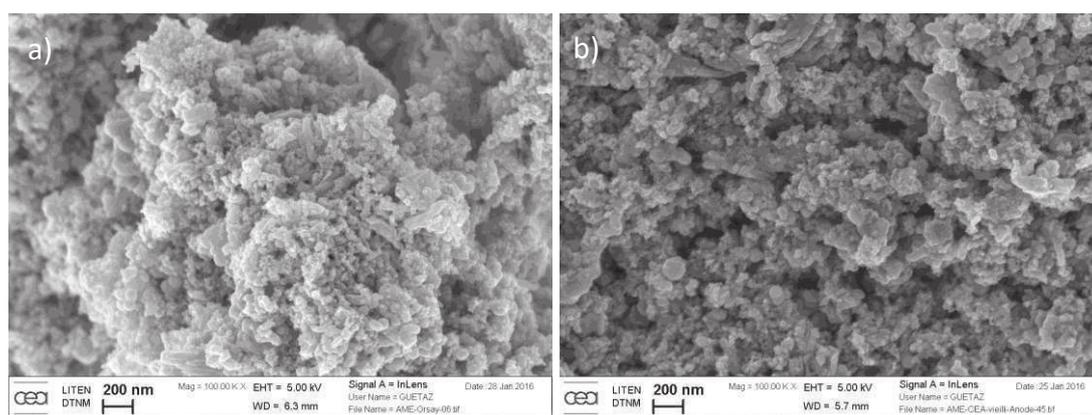


Figure 32: image MEB de la couche catalytique anodique pour a) un AME neuf conditionné et b) un AME vieilli 500h.

3.1. a) Caractérisation électrochimique

Nous avons également prélevé des échantillons destinés à être caractérisés électrochimiquement dans des cellules de test plus petites (5cm²) afin d'obtenir des informations complémentaires. Nous n'avons pas pu mesurer les courbes courant-tension

car les AME ne supportent pas le démontage et la découpe (phase de séchage entre ces étapes). Par contre nous avons pu mesurer des diagrammes d'impédance, dans des conditions identiques de ces différents échantillons : les résultats obtenus sont représentatifs des performances globales de la région considérée. Ces diagrammes d'impédance (Figure 33) ont été mesurés en circuit ouvert, à la température de 80°C. Ils fournissent des informations qualitativement cohérentes avec celles tirées de l'analyse des images MEB: la résistance ohmique d'un échantillon I+ est plus faible que celle d'un échantillon I-. La comparaison quantitative avec les valeurs de l'AME 250cm² complet est malaisée du fait du changement de la cellule de test, et des résistances de contact différentes. De même pour les valeurs absolues des échantillons I+ et I- où les conditions de séchage et de remontage peuvent légèrement différer. La même valeur de résistance haute fréquence entre le début et la fin de vie de l'AME 250cm² est due à la compensation de la perte d'épaisseur de membrane par l'oxydation du poreux. En revanche, nous remarquons le net élargissement de la boucle haute fréquence pouvant signifier la difficulté du transfert de charge à l'anode en fin de vie. Nous obtenons également une information invisible au MEB: la boucle haute fréquence de l'échantillon I- est bien plus large que celle de l'autre échantillon. Ceci indique des difficultés dans la réaction de transfert de charge, caractéristique d'une modification du catalyseur.

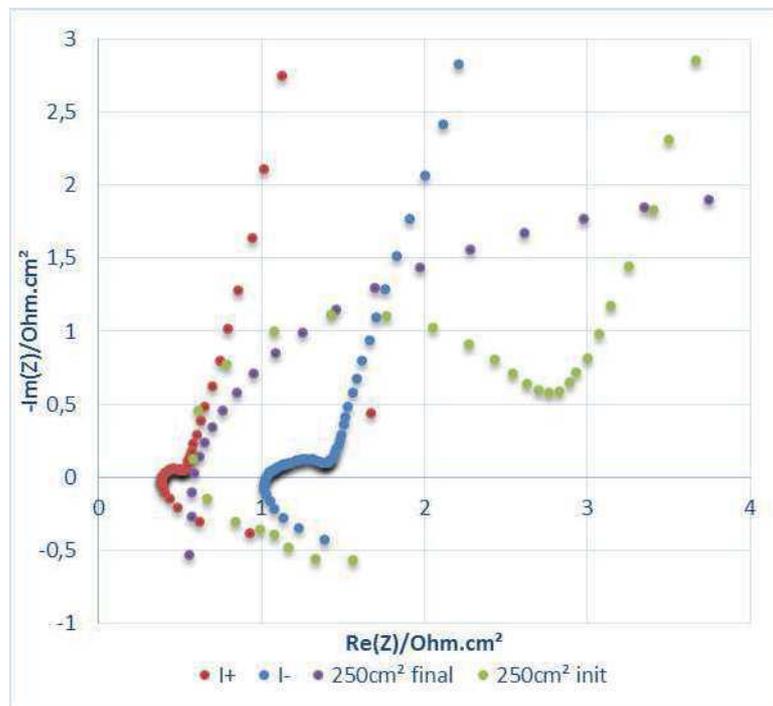


Figure 33: Diagrammes de Nyquist des mesures d'EIS (mode potentiodynamique) des échantillons I+, I- et de l'AME complet.

Pour compléter les analyses électrochimiques, nous avons effectué des voltampérométries cycliques sur l'anode des différents échantillons (cf. Figure 34). Les deux voltampérogrammes cycliques ont une forme identique, ce qui indique un nombre de sites actifs globalement équivalents. Par le calcul de la charge associée (cf. Chapitre 2), nous pouvons tracer l'évolution de la surface active selon la vitesse de balayage pour les deux échantillons et pour l'AME initial (cf. Figure 35) afin de voir l'évolution des différentes populations de sites catalytiques. Nous constatons une distribution relativement équilibrée entre micro- et macroporosité. En revanche, pour les deux échantillons vieillis, la macroporosité s'est dégradée au profit de la microporosité, moins accessible et donc moins

active électrochimiquement. Cela confirme les résultats obtenus par analyse MEB, quant à la modification de la couche catalytique des échantillons vieillis. En outre, cela suggère qu'une simple observation des voltampérogrammes cycliques n'est pas suffisante pour juger de l'état microscopique de la couche catalytique. Une analyse approfondie de ces graphes nécessitant des mesures à plusieurs vitesses de balayage apporte plus d'informations et permet cet état des lieux microscopique par une analyse *in-situ* non-destructive.

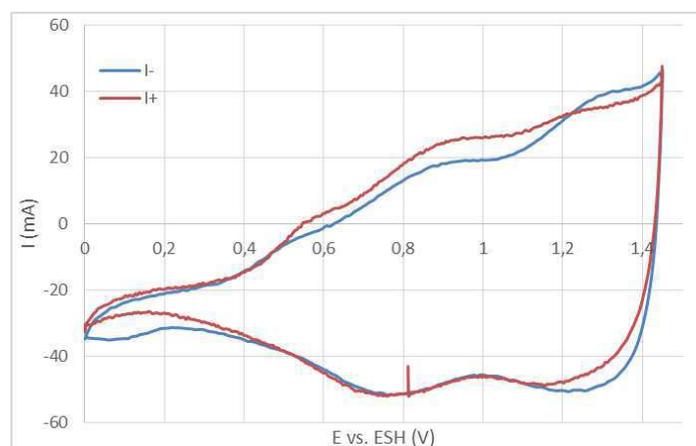


Figure 34: Voltampérogrammes cycliques anodiques des échantillons I- et I+ à 20mV/s entre 0 et 1,45 V.

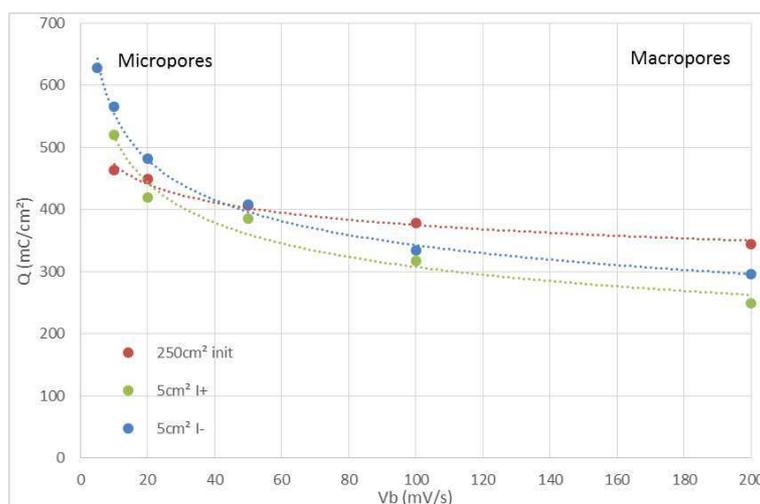


Figure 35: Evolution de la surface active (ECSA) anodique spécifique entre l'AME initial et les échantillons I+ et I-.

3.2. Séquence 2

Pour analyser les AME ayant subi la séquence 2, nous avons employé une autre technique mise au point entre temps pour la caractérisation locale. Elle est détaillée dans la Partie B:IV.1 p.117 de ce mémoire de thèse, et permet de faire de l'adressage par segment via la carte S++®. Il n'est donc plus nécessaire de prélever des échantillons d'AME. Les caractérisations sont effectuées directement sur l'AME grande surface. Les zones de mesures sont toujours nommées I+ et I-, et sont définies sur la Figure 36.

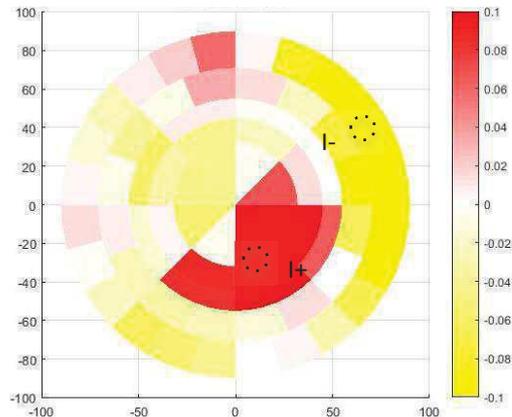


Figure 36: Zones de prélèvement des échantillons I+ et I- pour les analyses post-mortem de l'AME S2.

3.2. a) Caractérisation électrochimique

Les caractérisations électrochimiques habituelles ont été réalisées directement sur les segments en question. La Figure 37-a montre les voltampérogrammes cycliques anodiques.

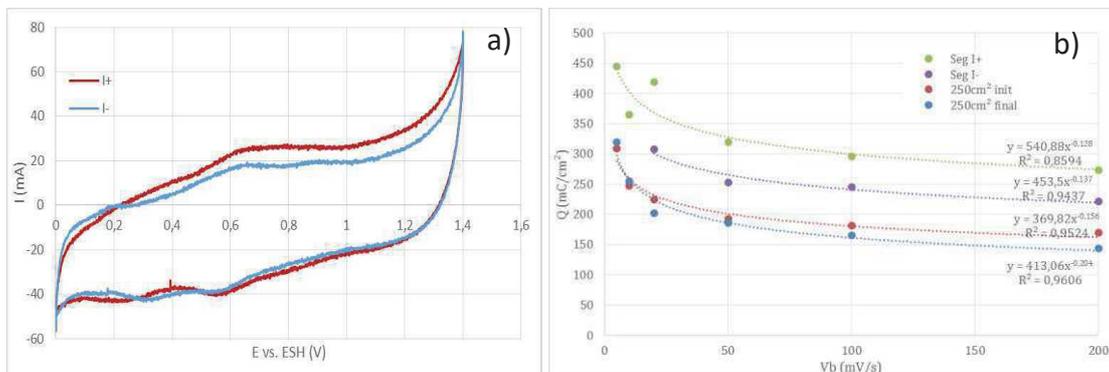


Figure 37: a) Voltampérogrammes cycliques anodiques des segments I- et I+ à 20mV/s entre 0 et 1,4 V ; b) Evolution de la surface active (ECSA) anodique spécifique entre l'AME initial et les échantillons I+ et I-.

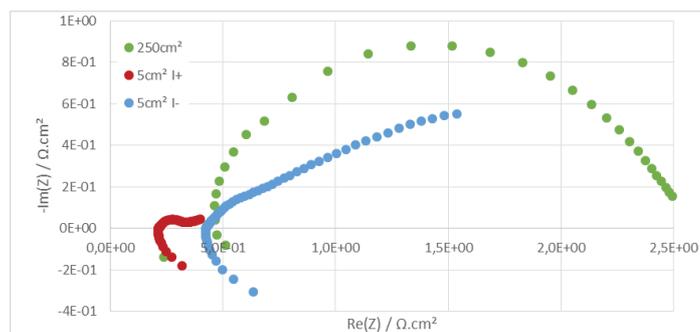


Figure 38: Diagrammes de Nyquist des mesures d'EIS des segments I+, I- à 1,6V (en haut), 1,9V (en bas) (200kHz-50mHz).

Nous avons obtenu deux graphes relativement proches, comme sur les AME ayant subi la séquence 1. Le lecteur averti reconnaîtra aux bornes une forme proche de celle caractéristique du carbone. Celle-ci provient de la GDL utilisée pour combler l'épaisseur du masque polymère, les mesures d'impédance ayant été réalisées avant les voltamétries cycliques à des potentiels où celui-ci se dégrade. Au final, nous analysons une anode carbonée. Contrairement au cas précédent, l'AME S2 ne voit pas la microstructure de la couche catalytique évoluer entre le début et la fin de vie, preuve de sa résistance mécanique améliorée grâce aux particules de titane (Figure 37-b). Sur les graphes d'impédance (Figure 38) nous voyons que la résistance ohmique du segment I+ est là encore inférieure à celle du

segment I-, ce qui indique à nouveau un possible amincissement de la membrane. De plus, le comportement à basse fréquence caractéristique d'un problème diffusionnel laisse penser à une limitation par transport de matière aux sites catalytiques.

3.2. b) MEB

Les images réalisées en microscopie confirment l'amincissement plus prononcé de la membrane sur l'échantillon I+. La Figure 39 montre un affinement reproductible d'environ 20µm entre les deux zones. En revanche, nous observons une différence beaucoup plus nette de la forme de la couche active par rapport au cas précédent. Sur l'échantillon I+ (

Figure 39-b), la couche catalytique est très visible et plus fine que sur une anode classique (1µm vs. 5-8µm). Nous n'observons pas de dégradation particulière, alors que sur l'échantillon I-, nous remarquons qu'elle n'est pas distinguable de la membrane, et qu'elle est complètement mélangée à celle-ci. Deux explications peuvent être avancées : la couche catalytique a été décollée lors de la préparation ou du démontage de la cellule et l'on observe seulement la partie résiduelle qui s'y est mélangé lors de la fabrication ; ou elle s'est dégradée et décomposée au point d'être absorbée complètement par la membrane au cours du test.

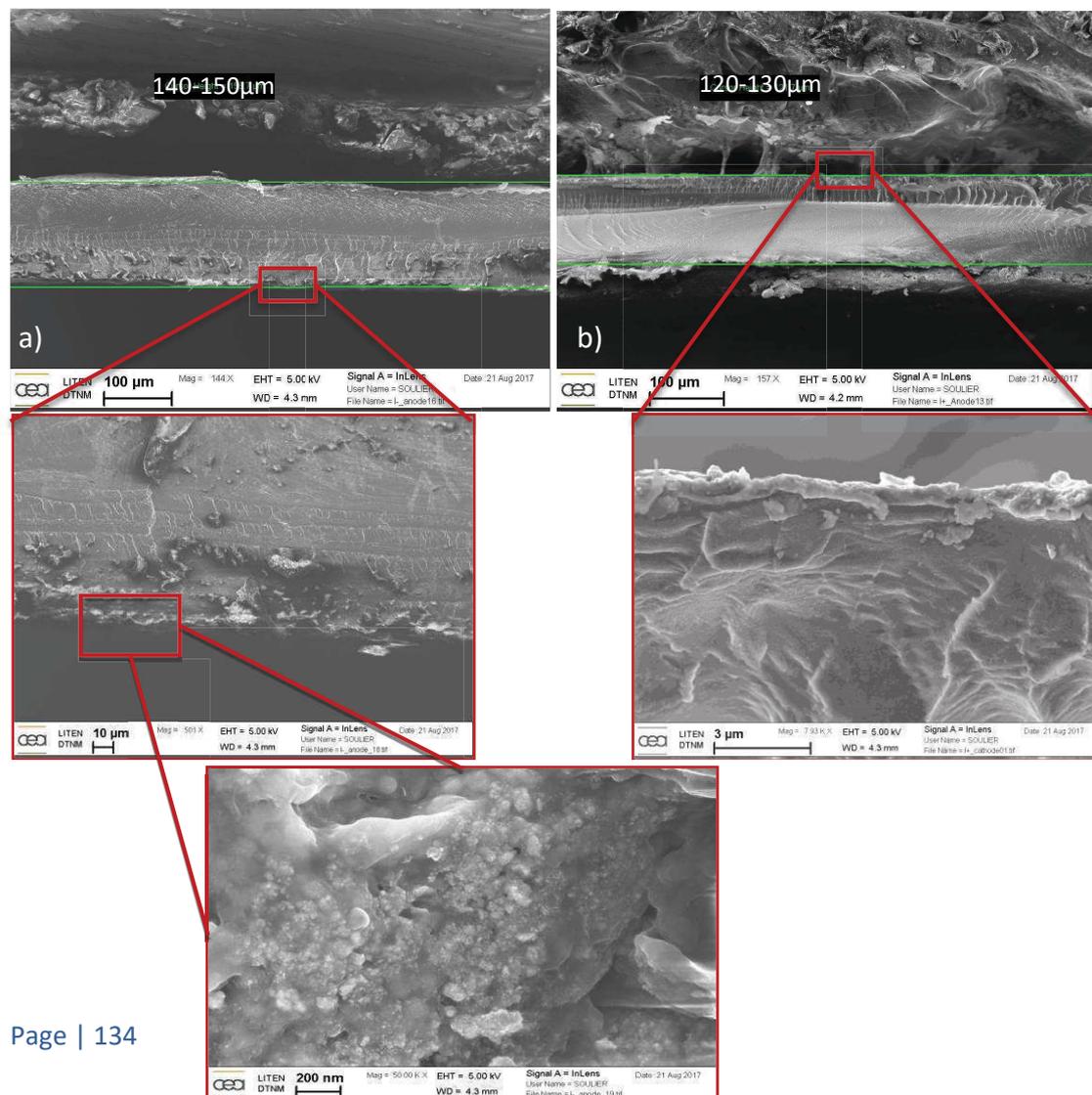


Figure 39: Images MEB des échantillons a) I- et b) I+.

4. Discussion sur les causes de dégradation

4.1. Généralités

Les deux informations principales obtenues (l'amincissement de la membrane et la dégradation du catalyseur), différenciées spatialement, apparaissent cohérentes et expliquent bien de façon combinée les différences d'évolution de la distribution de courant. De plus, les mesures quantitatives effectuées prouvent que les deux phénomènes coexistent et contribuent tous deux simultanément à la différenciation de la distribution de courant. Il est néanmoins difficile d'avancer avec certitudes les causes de ces phénomènes et les raisons de leur disparité spatiale.

4.2. Régime dynamique

Les phases de régime transitoire (cyclage en densité de courant) sont particulièrement stressantes pour les AME. Outre l'impact sur les performances globales de la cellule, déjà mesuré et discuté dans d'autres études (parfois aux résultats surprenants¹³), nous avons mis en lumière les conséquences locales des AST et la tendance remarquable à concentrer les lignes de courant vers le centre de l'AME au fur et à mesure du vieillissement. Cet effet est d'autant plus marqué en début de vie lorsque l'AME n'est pas complètement stabilisé, et se répercute ensuite sur le long terme. Il n'est pas possible de dire si l'amincissement local de la membrane observé expérimentalement est la cause ou la conséquence de cette réorganisation des lignes de courant. Par contre, l'effet est marqué, et peut avoir des conséquences dramatiques¹⁴. La vitesse à laquelle l'épaisseur diminue est de 260nm/h dans le cas de la séquence 1, et de 65nm/h dans le cas de la séquence 2, en considérant seulement les phases de cyclage. Cela signifie une disparition théorique de la membrane au bout de respectivement 750h et 2250h d'utilisation dans ces conditions. L'utilisation de tels régimes de fonctionnement n'est donc pas recommandable sur le long terme. Ils amènent un stress considérable et quasiment irrémédiable lorsqu'ils sont appliqués en début de vie.

4.3. Régime stationnaire

Ce régime a tendance à ré-homogénéiser la distribution des lignes de courant entre la région périphérique (en déplétion) et la partie plus centrale (où la densité de courant est supérieure à la moyenne). L'intensité de cette redistribution paraît indépendante du type d'AME, mais dépendante de son « état de santé ». Autrement dit, ce régime appliqué à un AME déjà vieilli, et dont le catalyseur est déjà plus ou moins activé localement, semble avoir moins d'effet bénéfique, ou une cinétique de réactivation plus lente. Ceci est d'autant plus pénalisant lorsque l'activation initiale est inhomogène, tout particulièrement avec l'effet inverse (concentration des lignes de courant). Il est certain en revanche que ce régime stationnaire est à privilégier en début de vie (sur quelques dizaines ou centaines d'heures et de préférence à densité de courant modérée), afin de favoriser l'activation locale du catalyseur et de permettre la réorganisation des lignes de courant en conséquence. Une telle phase aura un effet durable, permettra un vieillissement plus homogène, et quelle que soit le profil de charge utilisé, offrira une durée de vie accrue.

Conclusion

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre le lien fort qui existe entre les distributions de la force de compression et de courant. Nous avons aussi constaté qu'une compression homogène n'induit pas nécessairement une distribution de courant homogène. Même après une optimisation mécanique et électrique de la cellule, nous avons remarqué que la distribution de courant reste systématiquement inhomogène radialement. Bien que la distribution de température suive un profil similaire, un lien direct et complet de cause à effet n'est pas explicable, et il faut donc rechercher les causes de cette inhomogénéité ailleurs, probablement du côté des effets de design ou de la distribution d'eau.

Dans ce genre de système, plusieurs paramètres physiques, pour la plupart extérieurs au cœur du système (la cellule), interagissent et il est difficile d'isoler leur contribution individuelle, ou de trouver une explication unique aux phénomènes observés. Néanmoins, l'ensemble des résultats expérimentaux rapportés dans ce chapitre nous ont permis d'obtenir des conclusions à partir desquelles nous avons pu identifier des pistes d'amélioration. Les détails sont rapportés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Voies d'amélioration et Perspectives

Sommaire

| | |
|--|------------|
| PARTIE A: AME STRUCTURES | 139 |
| I. ORIGINE | 139 |
| 1. <i>Contexte</i> | 139 |
| 2. <i>Stratégie</i> | 139 |
| II. STRUCTURATION DE LA COUCHE ACTIVE..... | 140 |
| 1. <i>Mise en œuvre</i> | 140 |
| 1.1. Description..... | 140 |
| 1.2. Réalisation..... | 140 |
| 2. <i>Validation</i> | 141 |
| 2.1. Performances..... | 141 |
| 3. <i>Etude en durabilité</i> | 142 |
| 3.1. Evolution initiale | 142 |
| 3.2. Protocole séquentiel | 143 |
| 3.2. a) Protocole | 143 |
| 3.2. b) Résultats..... | 143 |
| 3.2. b) i) <i>Performances</i> | 143 |
| 3.2. b) ii) <i>Distribution de courant</i> | 144 |
| III. ANALYSES COMPLEMENTAIRES..... | 147 |
| 1. <i>Caractérisation locale</i> | 147 |
| 2. <i>Caractérisation post-mortem</i> | 149 |
| IV. CONCLUSION | 150 |
| PARTIE B: ESSAIS EN STACK | 150 |
| I. EXPERIMENTAL..... | 150 |
| 1. <i>Caractérisation mécanique</i> | 150 |
| 2. <i>Montage de la carte de mesure S++®</i> | 151 |
| 3. <i>Banc de test</i> | 152 |
| 4. <i>Tests en polarisation</i> | 153 |
| II. DISTRIBUTION DE COURANT ET TEMPERATURE | 154 |
| 1. <i>En milieu de stack</i> | 154 |

| | |
|--|------------|
| 2. <i>En fin de stack</i> | 155 |
| III. CONCLUSION | 156 |
| PARTIE C: PURIFICATION ANODIQUE ET GAIN DE PERFORMANCES..... | 156 |
| I. ORIGINE ET DESCRIPTION..... | 157 |
| II. CONDITIONS ET LIMITATIONS | 158 |
| III. REALISATION..... | 158 |
| IV. INTEGRATION ET PERSPECTIVES | 159 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES D'AMELIORATION | 161 |

Partie A: AME structurés

I. Origine

1. Contexte

Les résultats rapportés dans le chapitre précédent ont été obtenus sur une mono cellule. Ils mettent en évidence le fait que le fonctionnement « normal » des cellules d'électrolyse PEM n'est pas nécessairement optimal, alors que toutes les conditions d'homogénéité semblent *a priori* réunies : mécaniques, électriques, thermiques, électrochimiques, design, ... Une déviation même minime de l'une de ces conditions provoque une modification significative de cet équilibre et éloigne la cellule d'un fonctionnement idéal. Nous avons ainsi montré que l'homogénéité de la distribution de température n'est pas assurée, ce qui engendre un cycle dégradant qui s'auto-entretient, et accentue progressivement les hétérogénéités initiales. Bien que nous n'ayons pas de preuve formelle (faute de possibilités pour le vérifier), nous pensons que l'uniformité du design sur toute la surface active n'est pas nécessairement désirable et crée un déséquilibre dans la distribution de l'eau et/ou l'évacuation des gaz au niveau des régions les moins accessibles. Ces régions atteindraient plus rapidement une limitation de fonctionnement locale (par exemple des bulles de gaz qui s'accumuleraient et bloqueraient les pores), qui impacterait les performances globales et induirait une distribution de courant globalement hétérogène.

Ces deux causes, identifiées ou potentielles, sont difficilement contrôlables sans travaux conséquents. Elles demandent une révision complète de l'architecture de cellule, fondée sur une étude de simulation approfondie afin de comprendre les phénomènes fluidiques et thermiques, et de trouver des solutions techniques pour les atténuer ; sans aucune certitude quant au résultat final, ni au temps requis. Pour ne prendre qu'un exemple, celui de la couche de transport en titane poreux, un élément important de la cellule d'électrolyse PEM : son comportement et son impact sur les performances a déjà fait l'objet de nombreux travaux^{1,2}, mais souvent sur des cellules de petite section, et pas sur les surfaces plus grandes, où les pertes de charges deviennent conséquentes. La mise en place d'un plan d'expérience expérimental permettant de déterminer les paramètres pertinents pour, par exemple, optimiser la distribution d'eau ou l'évacuation de la chaleur, nécessiterait la réalisation d'un nombre important de poreux avec des propriétés différentes (granulométrie, porosité, épaisseur, ...). Cela demande un temps qui n'est pas disponible, et dont l'issue n'est pas assurée. L'amélioration continue du modèle électrochimique développé dans le Chapitre 3, en intégrant par exemple la fluidique, ouvre à moyen terme des perspectives intéressantes dans cette optique, mais pas sur le court-terme.

2. Stratégie

Pour des raisons pratiques, il est donc préférable de rechercher des solutions simples plutôt que de s'attaquer aux sources même des hétérogénéités. Le composant de cellule le plus facile à optimiser étant l'AME, nous avons décidé de nous concentrer sur celui-ci afin de proposer des solutions concrètes et rapide à mettre en œuvre. Notre stratégie a consisté à adapter l'AME pour compenser les hétérogénéités observées.

Pour répondre à la problématique de conditions locales différenciées, nous avons cherché à apporter des solutions elles-aussi locales, en structurant les AME spatialement en fonction de l'environnement rencontré dans les différentes régions. Des actions spécifiques ont été envisagées sur chacun des composants essentiels de l'AME : la couche active et la membrane. L'intérêt scientifique et technologique des deux possibilités fait peu de doutes, mais la réalisation pratique de la seconde (modification de l'épaisseur locale de la membrane dans le plan) semble plus difficile à mettre en œuvre dans une perspective de développement et de mise à l'échelle industrielle. C'est la raison pour

laquelle nous avons cherché plus spécifiquement à adapter l'épaisseur locale des couches catalytiques. Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus.

II. Structuration de la couche active

1. Mise en œuvre

1.1. Description

La structuration envisagée consiste à atténuer la différenciation de répartition de courant par une adaptation du chargement de catalyseur suivant l'axe radial, en proposant un chargement gradué croissant vers l'extérieur. De ce fait, la surface électrochimiquement active est de plus en plus importante du centre vers la périphérie, et favorise de plus en plus la réaction radiale afin de compenser, entre autres, les effets de la température plus faible et les limitations fluidiques. En d'autres termes, nous avons cherché à adapter le chargement et donc l'activité catalytique en fonction des conditions locales. En facilitant le passage du courant selon l'axe radial, nous cherchons à obtenir une homogénéisation de la répartition de courant globale sur toute la surface, et donc un fonctionnement lui aussi plus homogène. Par ailleurs, cette solution peut permettre de diminuer le chargement dans la large zone centrale qui était jusque-là sous-dimensionnée par rapport à la densité réelle de courant la traversant. En optant pour un chargement périphérique proche du chargement actuel ($2\text{mg}/\text{cm}^2$), et en diminuant ce chargement en allant vers le centre de l'AME (jusqu'à une valeur plancher à définir), il serait possible de diminuer le chargement total, et donc le coût en catalyseur, tout en ré-homogénéisant le fonctionnement.

Le principe est résumé sur la Figure 1 où l'intensité de la couleur noire est proportionnelle au chargement.

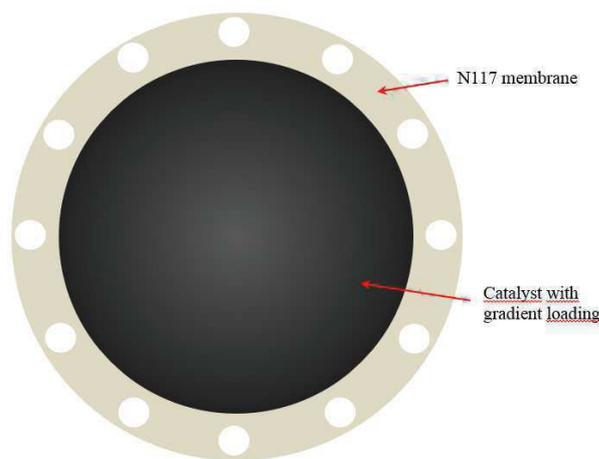


Figure 1: Schéma de réalisation d'un AME structuré comportant un gradient de catalyseur suivant l'axe radial.

1.2. Réalisation

Ce chargement différencié est relativement facile à réaliser expérimentalement, en utilisant l'imprimante à jet d'encre pulvérisé présentée dans le Chapitre 2. Le dépôt est réalisé automatiquement suivant un motif prédéfini, par projection d'encre via plusieurs passages successifs (il est possible de maîtriser le débit d'encre et la vitesse de passage). Il est donc possible de maîtriser la quantité de catalyseur déposée localement, et donc le chargement total. La différence d'épaisseur

de la couche active qui en résulte est négligeable (de l'ordre du μm) et ne nécessite aucunement un quelconque réajustement mécanique par la suite.

Nous pensons que la structuration des anodes seules est suffisante pour assurer l'équilibrage des densités de courant (l'utilisation d'une cathode standard suffisamment active électrochimiquement permettra d'observer l'impact de l'anode sur la distribution de courant). Nous avons réalisé plusieurs anodes en faisant varier les valeurs des bornes de chargement, les surfaces correspondantes, les différents modes de dépôt. Nous présentons dans ce dernier chapitre les résultats obtenus avec des AME ayant les anodes décrites dans le Tableau 1. Le pourcentage mentionné indique la fraction circulaire de la surface associée au chargement. Les deux premières anodes contiennent 3 régions distinctes, périphérique, médiane et centrale (estimées d'après la surface des segments de la carte S++®), alors que la troisième est réalisée avec un gradient de chargement linéaire, borné entre le centre et le bord (la valeur intermédiaire étant indicative).

| Anode 3 | V (mL) | chgt (mg/cm ²) | Anode 4 | V (mL) | chgt (mg/cm ²) | Anode 5 | V (mL) | chgt (mg/cm ²) |
|---------|-------------|----------------------------|---------|-------------|----------------------------|----------|-----------------|----------------------------|
| N212 | 22,442 | 1,79536 | N117 | 25,57 | 2,0456 | Gradient | 17,78 | 1,4224 |
| | 30% exté | 1,98 | | 30% exté | 2,5 | linéaire | exté | 1,716 |
| | 62% millieu | 1,56 | | 62% millieu | 1,87 | | intermédiaireir | 1,144 |
| | 8% centre | 1,25 | | 8% centre | 1,4 | | centre | 0,858 |

Tableau 1: Composition des anodes étudiées.

Les cathodes sont de composition standard (du platine sur support carboné à un chargement d'environ $0,8\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$). Les AME réalisés avec les anodes 3, 4, et 5 sont nommées par la suite respectivement A, B et C. Par ailleurs, en choisissant convenablement les valeurs de chargement périphérique, médian, et central, nous montrons qu'il est possible d'obtenir une baisse du chargement total. A minima, l'objectif serait de limiter le chargement global aux valeurs standards de l'état de l'art actuel ($2\text{mgIrO}_2/\text{cm}^2$). Avec une optimisation de ces paramètres (seuils de chargement, surface concernée, ...), il est finalement possible d'obtenir des gains sur le coût associé au catalyseur.

2. Validation

2.1. Performances

La Figure 2 montre les résultats obtenus avec les AME A et B. Nous faisons deux observations principales : (i) la densité de courant dans la partie centrale est déficitaire ; (ii) celle dans la partie périphérique est équivalente à celle du reste de l'AME. Nous avons donc la confirmation que la modulation de la charge catalytique permet de compenser les hétérogénéités de courant. En revanche, nous constatons que les faibles valeurs de chargement en catalyseur de la partie extrêmement centrale ne sont pas suffisantes pour permettre l'activité catalytique nécessaire à une densité de courant partout égale. Il serait aisé d'y remédier en accentuant légèrement le chargement local sur cette zone, ou en optimisant les surfaces de dépôt correspondantes. D'après les tables de composition, seuls les 8% de surface centrale seraient à améliorer, en comparaison des 62% situés dans la zone médiane. Pour l'AME B où le chargement central est moins faible que l'AME A, on remarque déjà un courant plus conséquent et proche de la valeur de consigne. Ainsi, par exemple, on peut supposer qu'un chargement de 1,5 à $1,6\text{mg}/\text{cm}^2$ dans la région centrale serait suffisant pour obtenir une densité de courant convenable. En dépit de cette augmentation, le chargement global en oxyde d'iridium serait toujours inférieur au chargement de référence.

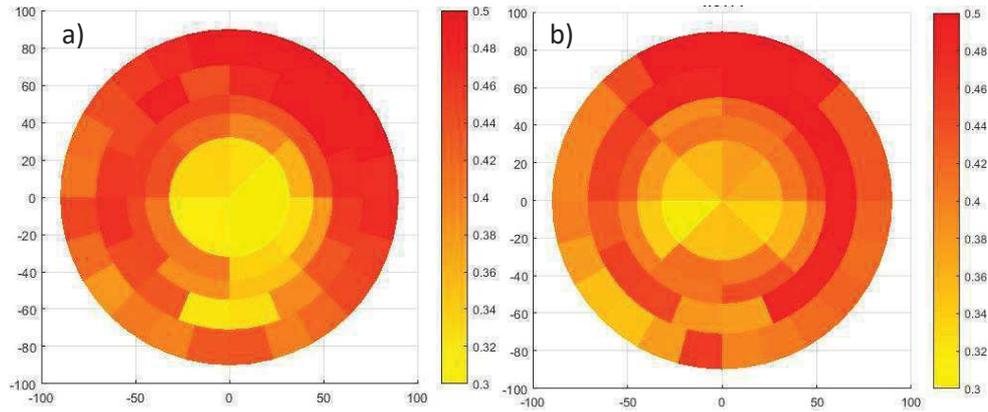


Figure 2: Distribution de courant initiale des AME a) A et b) B.

Sur la base de ces résultats très encourageants, nous avons ensuite testé la durabilité d'un tel AME. En effet, cette distribution à l'exact opposé de tout ce qui a été observé jusque-là, ne garantit pas une évolution vers une homogénéité. D'autant plus que certains chargements locaux peuvent sembler faibles en valeurs absolue, et être plus sensibles au vieillissement.

3. Etude en durabilité

3.1. Evolution initiale

Afin d'apprécier l'évolution de la distribution de courant sur un AME à charge catalytique compensée, nous avons effectué des mesures stationnaires sur quelques dizaines d'heures, avec l'idée que cela devrait être suffisant pour juger de l'évolution (positive ou négative), avant d'effectuer un essai dans des conditions plus stressantes. Le lecteur est invité à regarder les résultats obtenus avec un AME non-compensé (cf. la fin du chapitre 4). La Figure 3 montre la distribution de courant instantanée de l'AME B à $0,4A/cm^2$ et son évolution après 100h en régime stationnaire à 100A.

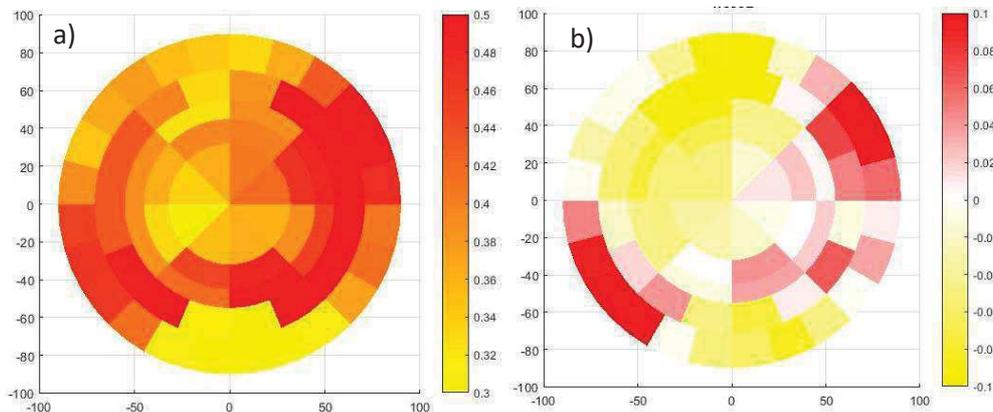


Figure 3: a) Distribution de courant instantanée finale et b) évolution au cours de la phase après 100h à $0,4A/cm^2$ pour l'AME B (A/cm^2).

La Figure 3-b montre qu'aucune évolution évidente ne se produit sur la durée du test. La Figure 3-a montre que la distribution finale est différente de la distribution initiale dans sa forme, mais essentiellement au niveau des entrées/sorties de fluides, zones particulièrement sensibles. La disparité des valeurs de courant est aussi accentuée. Néanmoins, la région centrale initialement déficitaire ne semble pas particulièrement touchée. Une réorganisation des lignes de courant ne semble pas se dessiner, et nous avons décidé de poursuivre l'étude.

3.2. Protocole séquentiel

3.2. a) Protocole

Afin de faciliter les comparaisons avec l'un des deux essais de durabilité menés dans la partie précédente, nous souhaitons établir un protocole proche dans sa structure. Aussi, nous souhaitons également tester sur des AME de cette surface l'évolution de la distribution de courant dans des conditions opératoires réelles, caractéristiques de l'utilisation future. Pour cela, un profil de charge de cycle solaire, représenté Figure 4, est utilisé au CEA pour diverses applications. Il représente un profil de charge typique d'une journée d'ensoleillement normale, avec des pics par ciel clair et des passages nuageux, ce qui se traduit par de fréquentes variations de la puissance fournie à l'électrolyseur.

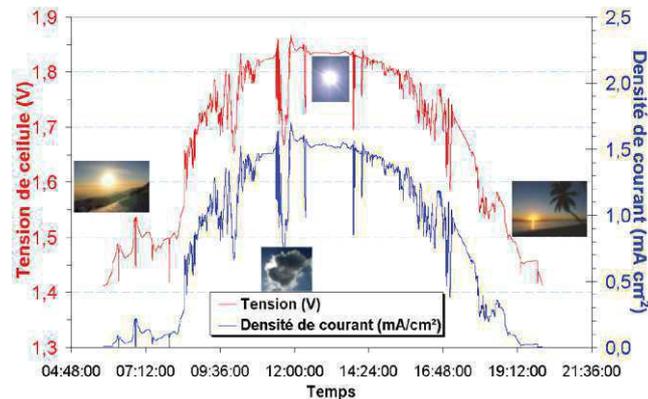


Figure 4: Profil du cycle de charge solaire utilisé au CEA. La consigne initiale est en puissance instantanée, convertie en densité de courant, la tension de cellule correspond à la réponse typique d'une cellule d'électrolyse PEM.

Nous avons défini une séquence intégrant ce cycle solaire. Il remplace la première phase d'AST dans la séquence 1, d'une durée appropriée de 24h. Nous supposons qu'il produit un stress au moins équivalent à celui de l'AST 1 de la séquence 1, et que la réorganisation des lignes de courant vers le centre, si elle se produit toujours, sera dans un premier temps bénéfique pour l'AME. S'ensuit une phase stationnaire au même courant nominal de $0,4A/cm^2$ pendant 200h, puis une dernière phase d'AST. Nous nous réservons le choix du protocole d'AST à appliquer, en fonction de l'évolution de la réponse de l'AME, et du comparatif avec la séquence 1. Finalement, après les résultats obtenus, nous appliquerons le protocole AST 2 dans le but de stimuler encore plus la couche catalytique, de vérifier sa stabilité, mais également de confirmer cette finalité de l'AST 2, pas encore démontrée dans le cadre de ces travaux. Pour faire suite au Chapitre précédent, le protocole complet est nommé Séquence 3.

3.2. b) Résultats

3.2. b) i) Performances

Le cycle solaire n'étant pas caractérisable en soi, nous ne présentons pas de résultats directs de performances pour cette phase. La Figure 5 montre l'évolution de la tension de cellule pour les deux phases suivantes, en régime stationnaire puis dynamique, ainsi que les courbes de polarisation initiales et finales de l'ensemble du protocole (cycle solaire compris).

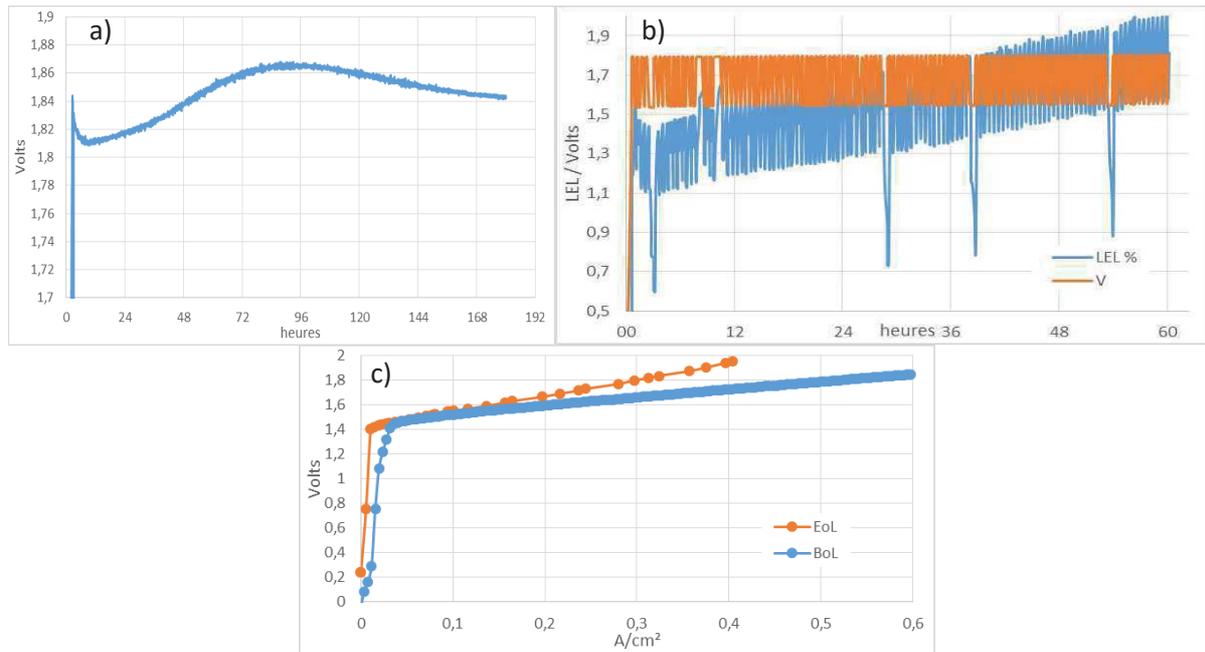


Figure 5: Evolution de la tension a) pendant la phase de régime stationnaire, b) pendant la phase d'AST (avec le % de H₂ dans O₂) et c) courbes de polarisation initiale et finale.

L'évolution de la tension durant la première phase n'est pas habituelle (voir l'analyse détaillée ci-dessous). Le test a dû être interrompu au cours de la phase 3 en raison d'un taux de H₂ dans O₂ supérieur à la limite de sécurité, ce qui explique sa durée limitée, et donc le fait que cette dernière phase soit moins représentative. Néanmoins, celui-ci présente des performances remarquablement stables, avec une pente de dégradation de seulement 235μV/h à fort courant et de 135μV/h à faible courant, plus de trois fois inférieures à celles mesurées lors de la séquence 1.

Par ailleurs, les performances en fin de vie sont nettement moins dégradées que pour les séquences précédentes, et l'écart avec les performances initiales est limité (Figure 5-c). L'activation semble même améliorée, et la résistance interne a augmenté deux fois moins que lors des séquences du Chapitre 4. Nous remarquerons enfin que les performances d'ensemble ne sont pas altérées (1,82V à 0,6A/cm² initialement), relativement au chargement global faible, voire localement très faible.

3.2. b) ii) Distribution de courant

Les distributions de courant initiale et finale sont présentées Figure 6 ; pour une meilleure compréhension nous avons ajouté Figure 7 les distributions à d'autres instants clés. Nous remarquons le déséquilibre marqué à l'instant initial, comme Partie A:II.2.1 p.141. La concentration des lignes de courant lors du cycle solaire, aux effets proches de ceux de l'AST 1 donc, est au final bénéfique pour la distribution de courant. De même, la phase de stationnaire suivante semble avoir un effet très bénéfique sur la répartition, tendant à la rendre plus homogène, alors que le régime dynamique ne semble aucunement modifier cette répartition (Figure 6-b et Figure 7-c).

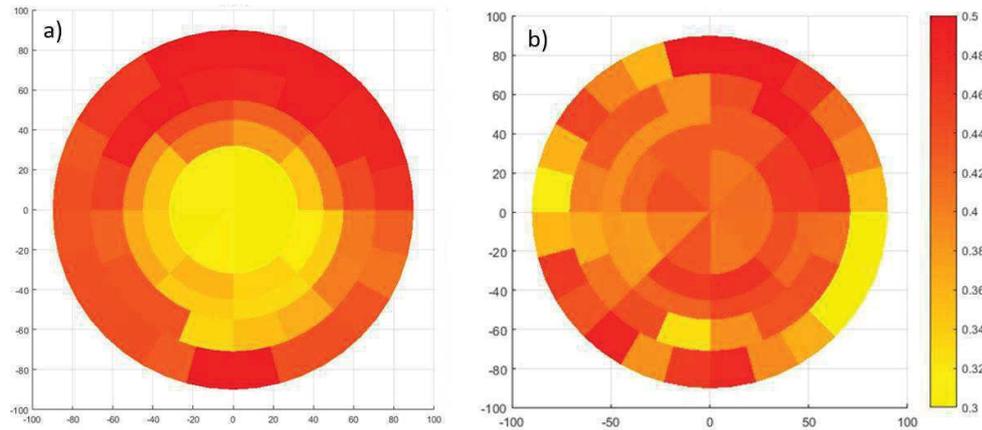


Figure 6: Distribution de courant a) en début de vie et b) fin de vie pour la Séquence 3, AME C (A/cm²).

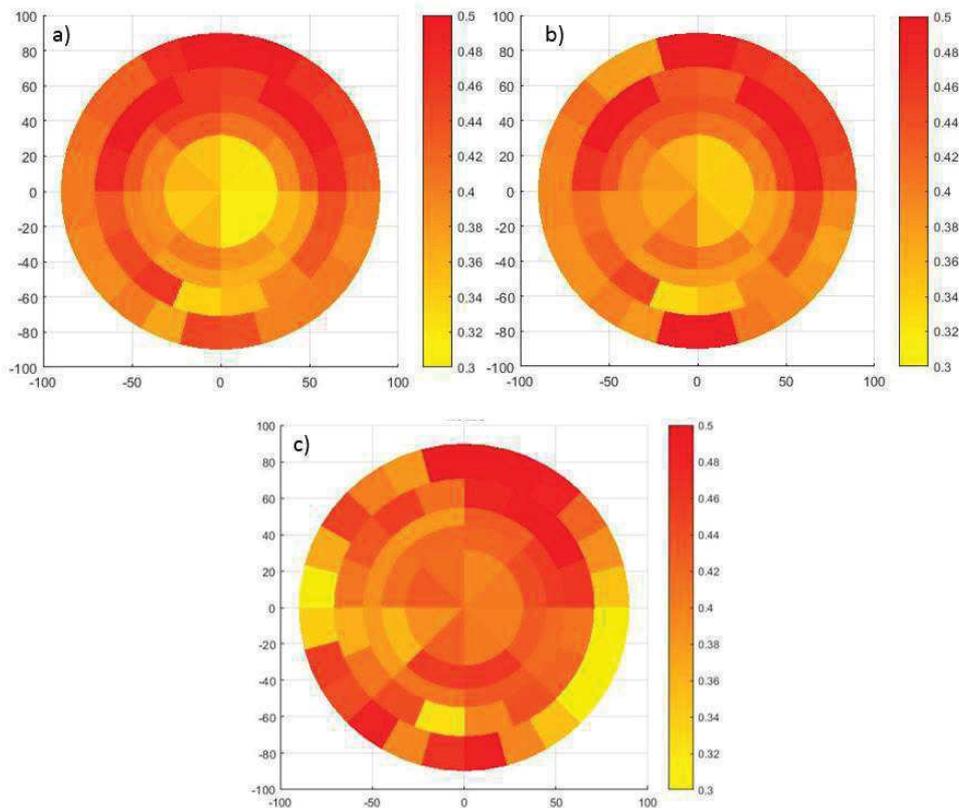


Figure 7: Distribution de courant a) après le cycle solaire ; b) après 90h de stationnaire, au niveau du point d'inflexion haut de la courbe de tension Figure 5-a ; c) après 180h de stationnaire pour la Séquence 3, AME C (A/cm²).

La Figure 8 montre de la même manière que pour les séquences précédentes l'évolution de la densité de courant pour chacune des phases de test ; et la Figure 9 l'évolution sur la totalité du protocole. Nous observons aisément l'impact du cycle solaire en tout début de vie Figure 8-a. Il a effectivement un effet équivalent à celui de la phase AST 1 du protocole précédent, avec une concentration des lignes de courant au moins aussi marquée, sur 24h seulement. La symétrie radiale et le gradient d'intensité presque parfaits sont probablement dus à la distribution initiale, assez déséquilibrée selon ce même axe. Pendant la phase stationnaire qui suit, la courbe de suivi de la tension Figure 5-a et l'évolution de la distribution de courant sont concomitantes et laissent penser à une redistribution des lignes de courant en deux étapes. En effet, nous remarquons que le point d'inflexion haut de la courbe de tension correspond à un changement d'évolution de la répartition de

courant : jusque-là les lignes de courant se réorganisaient vers le centre de manière à tendre vers une répartition homogène, ensuite cette réorganisation se poursuit de manière plus aléatoire et bien moins intense pour minimiser la tension de cellule, jusqu'à atteindre une certaine stabilité. La première chute de tension initiale correspondrait à une ré-homogénéisation au niveau local des lignes de courant, suite au changement de régime, qui réactiverait des sites plus actifs mais moins accessibles lors des sollicitations rapides ; cette ré-homogénéisation s'effectuerait assez rapidement. La Figure 8-c montre quant à elle que l'AST, bien que sur une période relativement courte, a très peu d'impact sur la répartition de courant. Nous ne distinguons visuellement quasiment aucune différence entre les Figure 7-c et Figure 8-b. Cela prouve, comme entrevu précédemment, que l'activation progressive de toutes les parties de l'AME et leur homogénéisation, ce que semble permettre un régime stationnaire suffisamment long, rend le fonctionnement stable par la suite, quelle que soit la sollicitation.

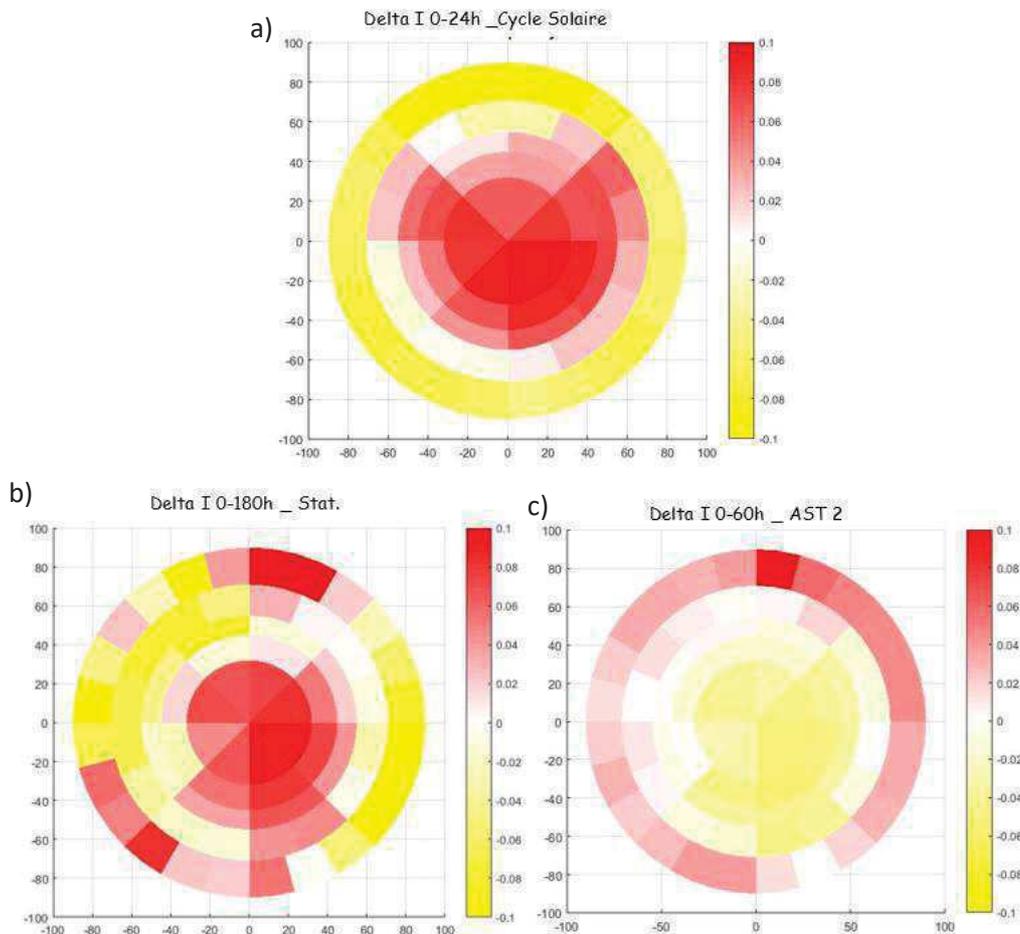


Figure 8: Evolution de la distribution de courant lors des 3 phases de test de la Séquence 3, AME C (A/cm²).

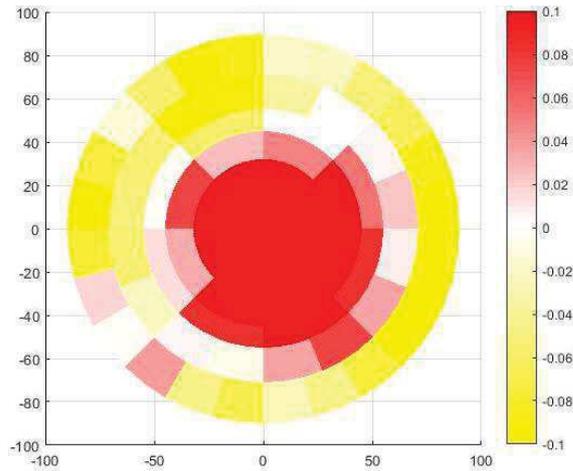


Figure 9: Evolution de la distribution de courant sur la totalité du test pour la Séquence 3, AME C (A/cm^2).

Enfin, bien que pas totalement exploitables, les images de distribution de température entre le début et la fin de la phase de vieillissement stationnaire sont relativement proches. La température augmente d'environ $1^\circ C$, de façon généralisée, et ne semble pas affecter une région en particulier. Nous en concluons donc que l'homogénéisation de la distribution de courant amène bel et bien une homogénéisation de la température.

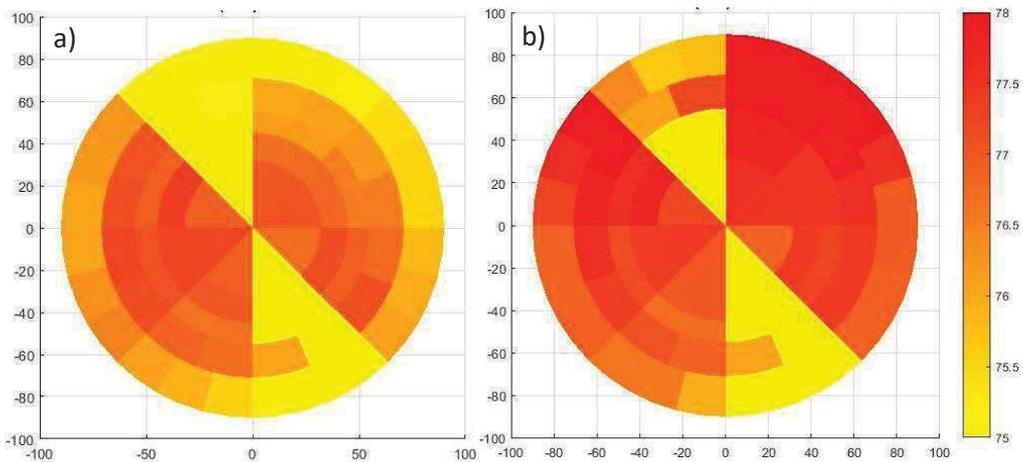


Figure 10: Distribution de température a) au début et b) à la fin de la phase stationnaire.

III. Analyses complémentaires

1. Caractérisation locale

Nous avons effectué les mêmes analyses complémentaires de fin de vie que celles rapportées dans le chapitre 4. La Figure 11 montre les segments caractérisés nommés I+ et I-. Les voltampérommétries cycliques, graphes d'impédance, et courbes de polarisation sont exposés Figure 12.

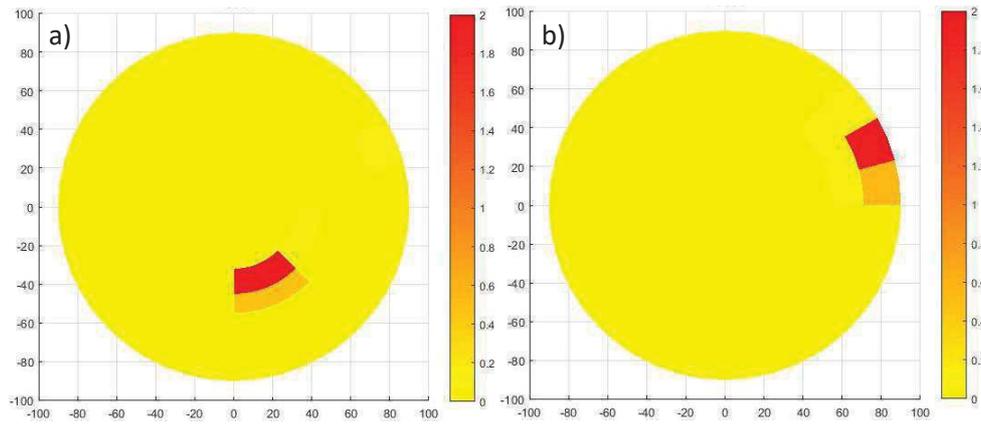


Figure 11: Segments caractérisés a) I+ et b) I-, qui apparaissent en rouge.

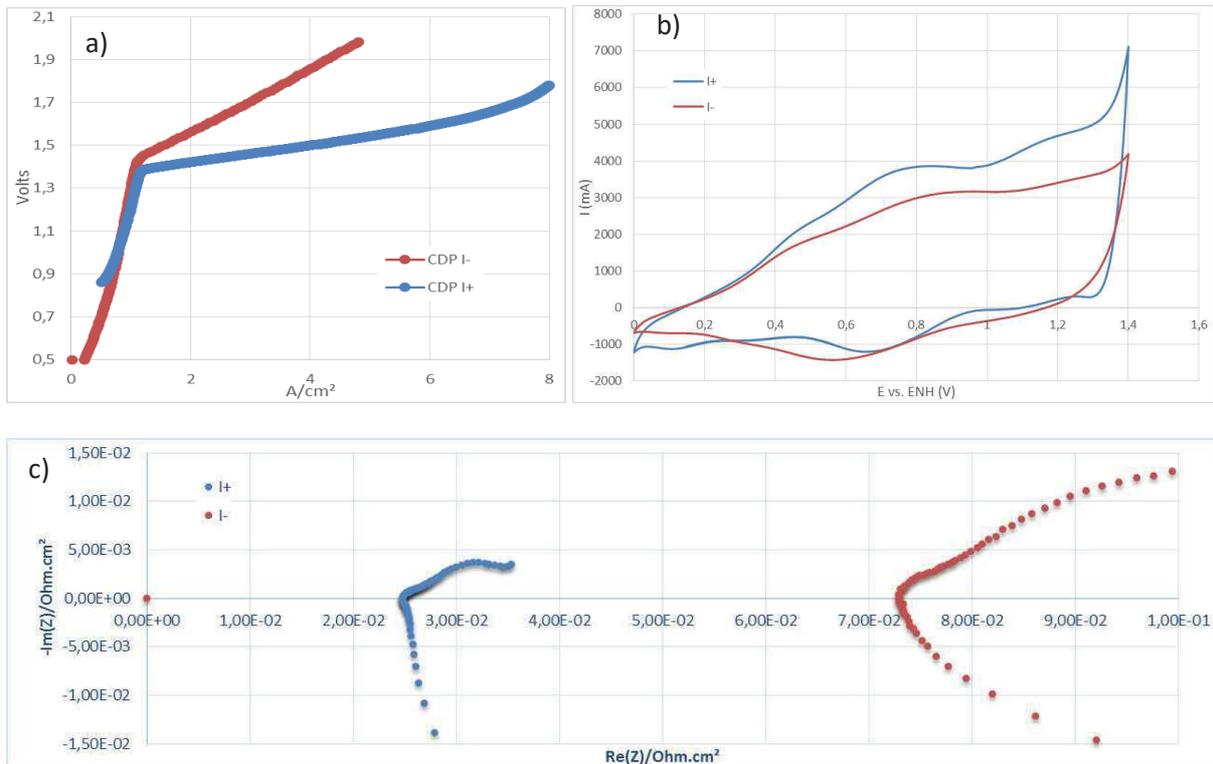


Figure 12: a) Courbe de polarisation, b) voltampérommétries cyclique à 20mV/s et c) diagramme d'impédance de Nyquist des segments I+ et I-, mesurés à 80°C.

Nous remarquons la cohérence entre les résultats : la résistance ohmique est plus grande pour le segment I- et la quantité de charge mesurée est moindre, alors que le chargement initial est plus important. Comme observé précédemment aussi, la boucle haute fréquence du diagramme d'impédance, élargie pour le segment I-, révèle une limitation du transfert de charges, et donc une couche catalytique moins performante. La dégradation du catalyseur est donc plus importante dans la région périphérique, pourtant initialement plus active électrochimiquement et moins sollicitée lors de l'essai. D'autre part, un affinement de la membrane dans la zone centrale de l'AME est fortement envisagé là encore. Toutefois, les causes de cette différenciation des phénomènes de vieillissement et de la distribution de courant ne sont pas complètement saisies, d'autant plus que la température est globalement constante et identique pour tous les segments tout au long du test.

2. Caractérisation post-mortem

Les images MEB réalisées *a posteriori* montrent encore une fois une membrane plus fine sur l'échantillon I+, pour un séchage et une préparation strictement identique. Le phénomène est la cause de la réorganisation des lignes de courant et définitivement caractéristique du vieillissement des AME. Les structures de la couche anodique sont comparables et ne semblent pas avoir été affectées par le vieillissement, et l'on mesure une différence dans l'épaisseur, en raison du différentiel de chargement.

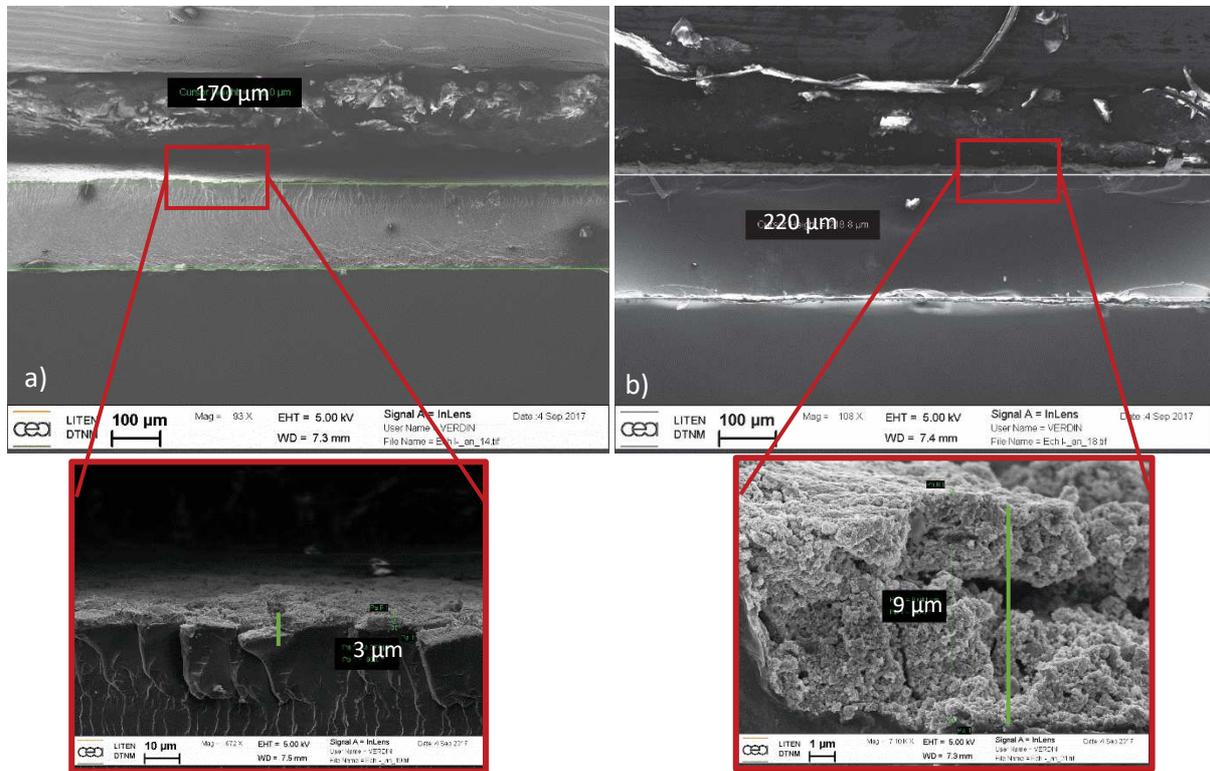


Figure 13 : Images MEB en coupe a) de l'échantillon I+, b) de l'échantillon I-.

Des clichés de l'électrode cathodique de l'échantillon I- Figure 14 montrent que les particules de platine se sont agglomérées pour en former de plus grosses, et plus des particules ponctuelles. De même, le support carbone semble être plus corrodé et saillant. Ceci est connu pour les cathodes d'électrolyse, et est due aux phases d'arrêt ou à très faible courant. Pendant ces phases, le potentiel de la cathode augmente³ et favorise la corrosion de la couche catalytique. Dans le cas présent, le test a été stoppé pendant 48h entre le cycle solaire et la phase de régime stationnaire pour maintenance, et peut expliquer ce phénomène.

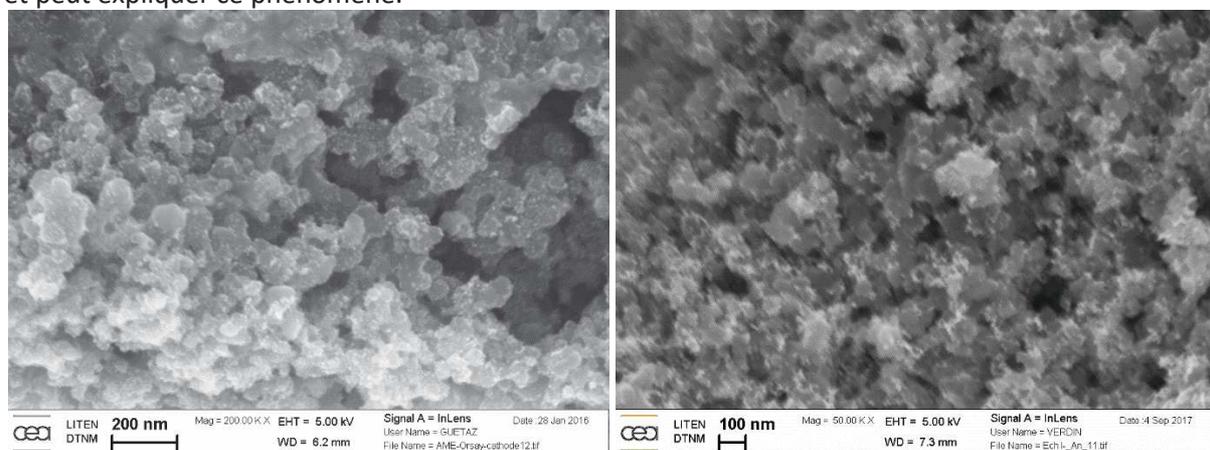


Figure 14: Image MEB de la couche cathodique a) d'un AME neuf, b) de l'échantillon I-.

L'ensemble de ces résultats confirme ceux de la partie précédente : la région grossièrement centrale est soumise à un amincissement de la membrane et une diminution de résistance en conséquence. Ce qui a pour but de concentrer les lignes de courant.

IV. Conclusion

Nous avons démontré que la solution développée dans cette partie permettait de remédier sur le long terme à l'hétérogénéité de la distribution de courant en adaptant spatialement le chargement en catalyseur. A court terme, le déséquilibre initial peut être aisément comblé en augmentant à peine le chargement sur les 10 à 15% surfacique du centre de l'électrode. La durabilité globale est elle-aussi améliorée, tout en maintenant un chargement moyen identique, voire même en le diminuant. Nous avons atteint presque 10% de réduction ici, à modérer avec un rechargement de la zone centrale, qui ajouterait 0,03mg/cm² rapporté au chargement total selon l'hypothèse d'un chargement local minimal à 1,5 mg/cm². Ceci laisse à penser que cette valeur serait un strict minimum, et que 15 à 20% de réduction paraissent accessibles.

Partie B: Essais en stack

La remise en état de fonctionnement d'une plate-forme de test forte puissance pour des stack d'électrolyse de l'eau PEM au laboratoire ICMMO à Orsay, et la disponibilité d'un stack de 12 cellules de 250 cm², nous a permis de conclure ces travaux par une validation en stack des hypothèses avancées et des développements entrepris.

I. Expérimental

Le stack en question est un stack prototype développé en 2007 dans le cadre du projet européen GenHyPEM coordonné par l'Université Paris-Sud. Il comprend 12 cellules, avec un design de base similaire à celui de la mono-cellule utilisée. De fait, celui-ci autorise l'intégration de la carte de mesure S++[®] en son sein, ce qui permet une comparaison avec les résultats obtenus en mono-cellule.

1. Caractérisation mécanique

Avant l'assemblage avec la carte de mesure, nous avons réalisé une caractérisation mécanique du stack afin de vérifier la bonne homogénéité de la compression mécanique. Le film Fuji PreScale a été inséré au niveau de la cellule n°4. Le résultat et sa numérisation sont présentés Figure 15. Nous constatons effectivement l'homogénéité de cette compression. La présence de points sans contact est probablement due aux points de soudure entre les grilles (l'espaceur placé entre la bipolaire et le poreux en titane est constitué de plusieurs grilles fines de titane soudées les unes aux autres), bien qu'ils semblent particulièrement nombreux dans ce cas.

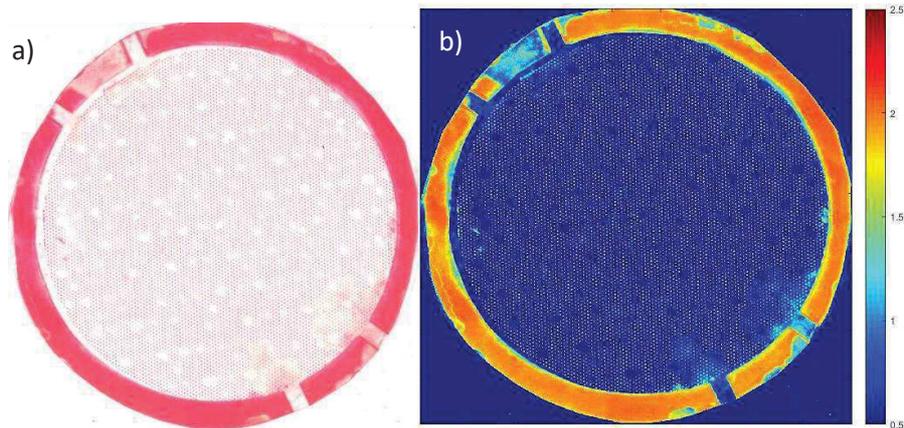


Figure 15: Distribution de la compression sur la surface active (et joints) au milieu du stack, entre une grille et un collecteur : a) mesuré par film Fuji PreScale, b) numérisé et mis à l'échelle (échelle en MPa).

2. Montage de la carte de mesure S++®

Le design du stack permet une implantation directe de la carte de mesure S++®. Néanmoins, les puits de circulation des fluides sont disposés justement à la périphérie de la surface active, parallèlement aux tirants d'assemblage (au niveau des canaux qui traversent le joint, voir la Figure 15). Les orifices nécessaires n'étant pas présents à l'origine sur la carte de mesure, celle-ci n'est donc pas implantable en milieu de stack. Plus précisément, son insertion à un autre niveau qu'à la dernière cellule a pour effet de couper la circulation des fluides dans les cellules situées en aval. Le courant étant lui conduit à travers la carte de mesure et jusqu'au bout du stack, les cellules placées en aval sont donc polarisées mais en l'absence d'eau. Cette situation est à éviter, au risque d'oxyder fortement les éléments anodiques. Néanmoins, afin d'avoir malgré tout une situation représentative d'un fonctionnement en cœur de stack, nous procéderons tout de même à un montage de la carte S++® au niveau de la 4^e cellule (en partant de l'aval), en prenant soin de bien humidifier les AME placées en aval, et en rajoutant manuellement de l'eau lors du remontage dans les compartiments non approvisionnés. Ainsi, cela nous a permis un fonctionnement temporaire sous polarisation, le temps de consommer l'eau présente.

La carte de mesure est donc intégrée dans le stack, en conservant une GDL de part et d'autre afin de la protéger mécaniquement et de favoriser le contact électrique. Les joints périphériques sont aussi conservés pour ne pas créer une surépaisseur qui viendrait soit provoquer un défaut d'étanchéité en cas de GDL trop épaisse, soit accentuer le contact électrique et donc modifier les performances initiales.

Nous avons vérifié que l'installation de la carte n'avait pas d'impact mécanique notable (Figure 16). L'ajout de la carte de mesure semble ajouter tout de même une légère surcompression par rapport à la Figure 15, mais chose essentielle, la distribution en courant reste homogène sur la zone active. Par ailleurs, nous voyons très nettement cette fois les points de soudure évoqués plus haut, en nombre plus raisonnable. Les deux trous dans la partie active correspondent aux orifices pour les fluides de la carte S++® dans la configuration mono-cellule.

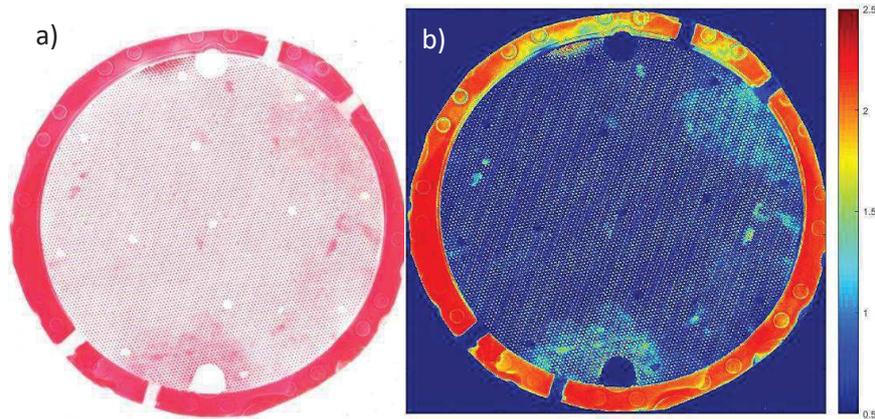


Figure 16: Distribution de la compression sur la surface active (et joints) au milieu du stack, entre une grille et la carte S++®: a) mesuré par film Fuji PreScale, b) numérisé et mis à l'échelle (échelle en MPa).

Afin de mesurer l'impact du démontage du stack et de la carte S++® sur les performances, nous avons effectué une caractérisation post-montage après ajout de la carte de mesure, et nous avons effectué une comparaison complète avec les valeurs initiales (avec les mêmes AME). Puis nous avons procédé à un second démontage et remplacé les 5 premiers AME (depuis l'aval) par des AME fabriqués au laboratoire. Une caractérisation identique nous a permis de comparer les résultats aux deux cas précédents. Les résultats sont présentés Partie B:1.4 p153.

3. Banc de test

L'interface utilisateur et la programmation de la plateforme ont été améliorées lors de la remise en fonctionnement de la plate-forme de test (Figure 17).

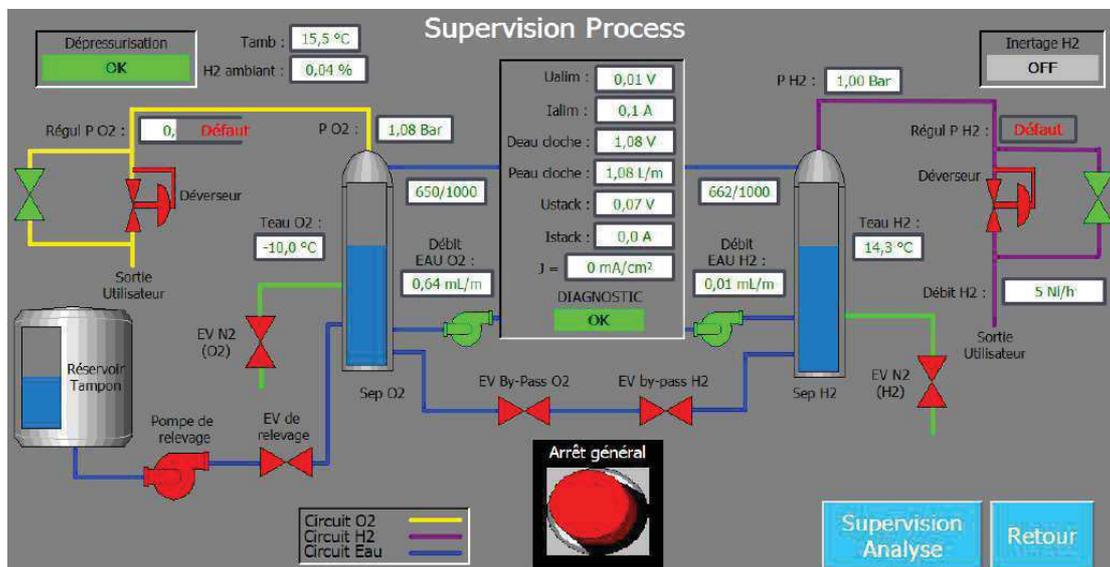


Figure 17: Synoptique de la plate-forme de l'ICMMO depuis l'écran de supervision.

Au moment où nous avons effectué nos tests, son fonctionnement général était assez peu automatisé ; il nécessitait par exemple un relevage manuel des niveaux d'eau des réservoirs anodique et cathodique suite à la consommation de l'électrolyse. Il n'y avait pas de régulation de température, l'échauffement lié au fonctionnement des pompes et à la réaction électrochimique suffisant à chauffer l'eau et le stack, entre 50°C (pompes seules, sans courant) et 80°C (fonctionnement sous courant en continu). Les débits et pressions étaient réglés manuellement, via des déverseurs.

Le courant fourni par le générateur est au maximum de 600A. La tension du stack est appliquée comme consigne et celle de chaque cellule y contribue selon ses performances. Les tensions individuelles de chaque cellule sont mesurées. Cela permet ainsi d'identifier une cellule en défaut, lorsque sa tension propre devient très différente de celle de ses voisines. Plusieurs sécurités sont présentes en cas d'emballlement thermique, de mélange de gaz dangereux, de pressions trop importantes, ou encore de débit d'eau trop faible.

4. Tests en polarisation

Pour des raisons de sécurité, le stack est piloté en tension. Les consignes appliquées varient en amplitude et en durée. En raison du dimensionnement des nombreux périphériques à piloter pour un fonctionnement en stack, il n'est pas possible d'imposer un saut de consigne aussi brutal que sur le banc du laboratoire. L'automate de gestion tolère au maximum une rampe en tension de $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ à la montée, et $10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ à la descente. Nous avons effectué des rampes de polarisation assez rapides à la montée, mais avec un temps de descente variable afin de mesurer la stabilité du stack après une sollicitation rapide. La Figure 18 montre un profil de cycle utilisé et la réponse associée de la cellule mesurée par la carte S++®. Le banc n'étant pas entièrement autonome au moment où ces tests ont été réalisés, les cycles de test n'ont pas été supérieurs à 8-10 heures (installation coupée en fin de journée).

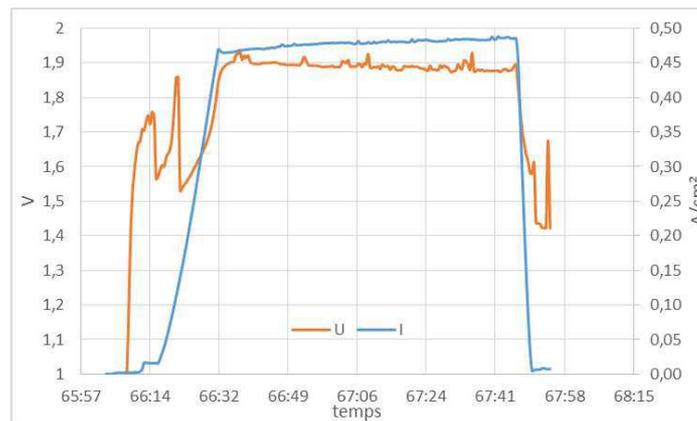


Figure 18: Exemple de profil de consigne (courant) et de réponse associée (tension) pour une cellule du stack

Avant et après démontage, nous avons effectué une caractérisation du stack afin de rendre compte de la présence de la carte S++®, et de l'impact du démontage. La Figure 19 montre le suivi de la tension de chaque cellule pour un début de polarisation. On remarque une très bonne homogénéité entre les AME avant démontage, malgré des performances moyennes ; en revanche le démontage apporte une hétérogénéité certaine dans les AME changés. Les performances individuelles de chaque cellule sont plus dispersées, et l'une surtout des cellules présente des performances très dégradées, de manière répétée par la suite. D'autres au contraire présentent des performances améliorées, notamment une tension d'activation plus faible. Les pentes des courbes globalement inchangées montrent que les résistances sont majoritairement dues à l'oxydation des collecteurs poreux et plaques bipolaires. Finalement, malgré l'amélioration de certaines cellules par des AME plus performants, on constate que le démontage a un impact globalement négatif sur les performances. La résistance ohmique est augmentée en moyenne de $80 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ par cellule, et n'est pas rattrapable.

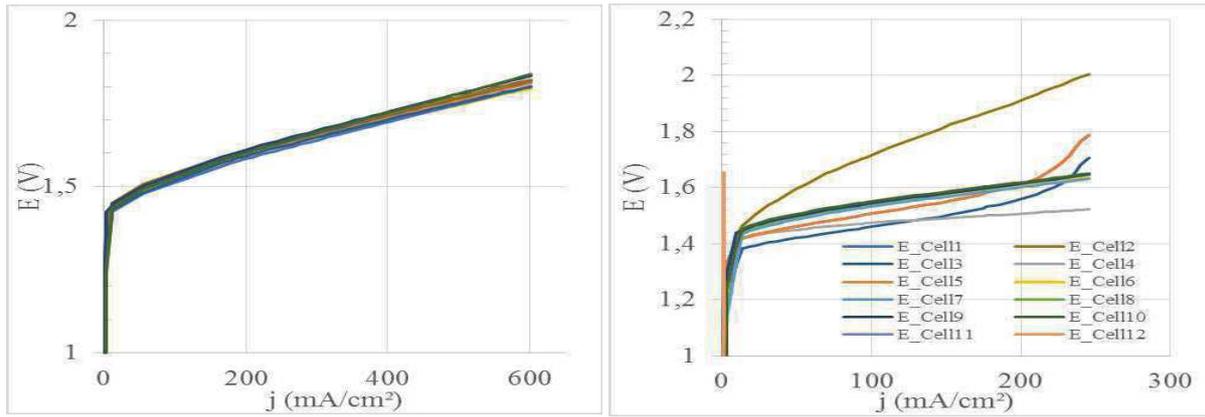


Figure 19: Tension de cellule a) avant démontage, b) après démontage et intégration de la carte S++®.

II. Distribution de courant et température

Comme déjà indiqué, la carte S++® a été insérée temporairement après la cellule 4 pour une mesure de référence en cœur de stack, puis en fin de stack afin d'approfondir les mesures réalisables et les durées associées.

1. En milieu de stack

Pour cette mesure temporaire, nous avons seulement effectué une polarisation en rampe jusqu'à 22V. Les distributions de courant et température en cœur de stack sont présentées Figure 20.

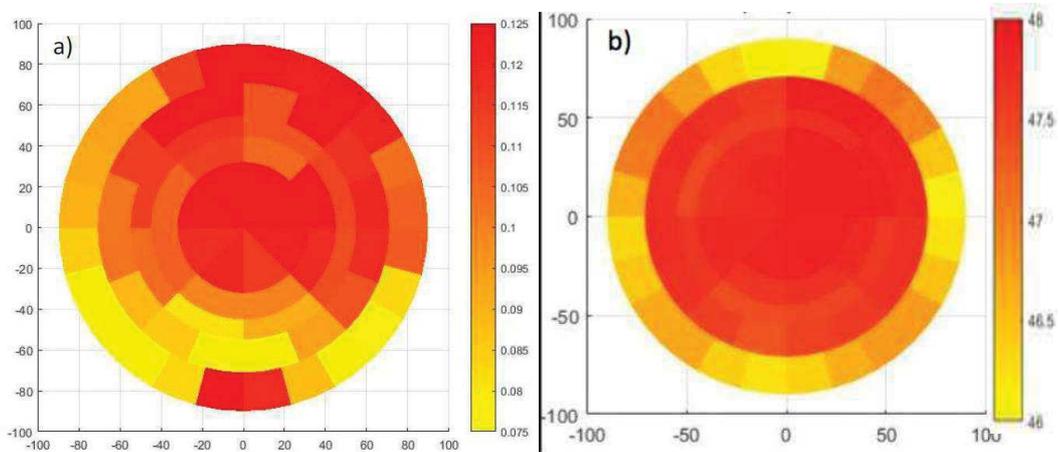


Figure 20: Distribution a) de courant (A/cm^2) ; b) de température ($^{\circ}C$) en cœur de stack, à $0,375A/cm^2$.

Nous retenons particulièrement de ces résultats que les distributions ont le même profil que celui observé en mono cellule. En effet, même si la cause n'est pas déterminée, la distribution de courant au cœur du stack semble présenter une différenciation entre la couronne périphérique et le reste de l'AME. En ce qui concerne la température, l'effet est excessivement marqué, et la température semble très homogène sur une large zone centrale. Néanmoins, la chaleur dégagée par la réaction dans les cellules placées en aval de la carte de mesure (non alimentées en eau mais sous courant), n'est pas évacuée ce qui provoque un échauffement et rend l'analyse plus délicate. Même si elle peut être évacuée plus facilement par convection à la périphérie du stack, cette chaleur s'accumule à

l'intérieur et peut donc se propager et être détectée par la carte de mesure sur la cellule voisine. Cette hypothèse est étayée par une mesure en tout début d'essai et à faible courant (donc avec moins d'échauffement dû à la réaction) qui montre une répartition bien plus homogène de la température (Figure 21).

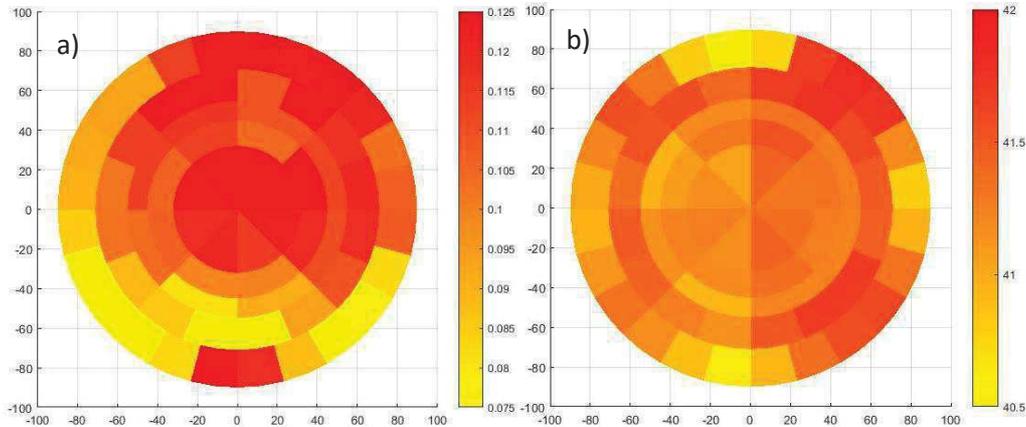


Figure 21: Distribution a) de courant ; b) de température en cœur de stack, à 0,1 A/cm².

2. En fin de stack

A la suite de cet essai intéressant mais pas complètement représentatif au niveau de la distribution thermique, la carte a été insérée en fin de stack, où elle est entièrement passive à tout point de vue. Afin d'avoir un certain nombre de données comparatives et une tendance d'évolution, nous avons effectué différents cyclages selon plusieurs paramètres et selon les possibilités et les limitations du banc, dont un cycle le plus proche possible des cycles réalisés en mono cellule. Le protocole établi est défini avec une consigne en tension sur l'ensemble du stack, depuis 0V jusqu'à 21 à 24V. Les distributions mesurées sont représentées Figure 22 et Figure 23.

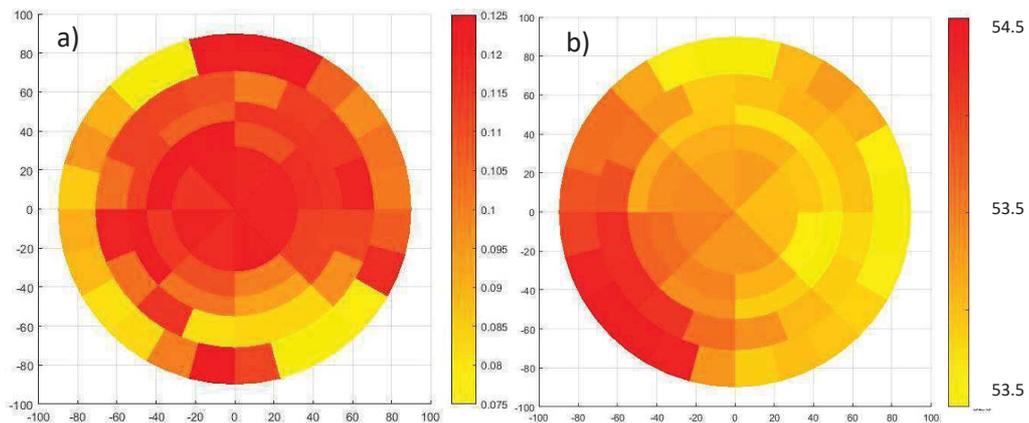


Figure 22: Distribution a) de courant ; b) de température en fin de stack, en début de polarisation.

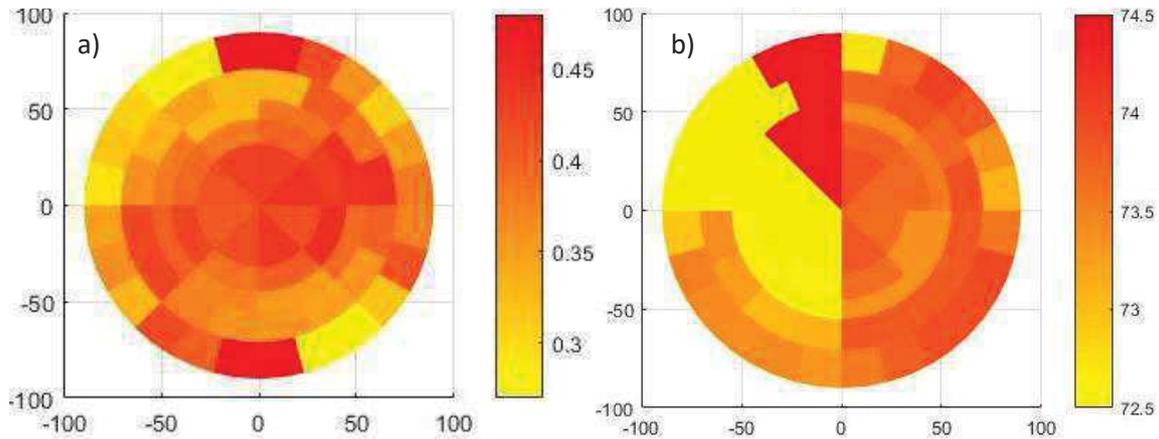


Figure 23: Distribution a) de courant ; b) de température en fin de stack, en fin de cyclage (la mesure de température devient peu exploitable, comme expliqué dans le texte).

La Figure 22 montre une distribution assez proche de celle observée en milieu de stack, là encore avec une couronne périphérique moins active, ce qui prouve la reproductibilité de la mesure. Le maillage large et la faible sensibilité géographique tolèrent probablement une certaine dispersion des lignes de courant entre segments. Après quelques cycles de courant, nous observons encore cette différenciation sur la Figure 23 bien que moins marquée, grâce à une légère redistribution des lignes de courant.

III. Conclusion

Les essais menés en stack, certes restreints en nombre et en durée, nous ont tout de même permis de confirmer certains résultats obtenus en mono cellule. Au premier rang desquels le fait que la distribution de la compression d'assemblage joue bien un rôle dans la distribution de courant, mais pas celui escompté : son homogénéité spatiale n'est pas garante d'une répartition de courant homogène, et il est nécessaire (mais pas suffisant) d'accentuer volontairement la compression périphérique pour rééquilibrer cette distribution. L'observation de ce phénomène en stack est un résultat important et montre que le développement de stacks par des modèles mécaniques numériques validant une répartition homogène de la contrainte d'assemblage n'est pas suffisant pour assurer un fonctionnement homogène en courant. Le rôle de la température est aussi à prendre en compte : plus faible dans cette même zone, elle est certainement aussi responsable de l'inhomogénéité de la distribution de courant. Et dans tous les cas elle accentue cette inhomogénéité en défavorisant la cinétique et la thermodynamique de la réaction électrochimique. En conclusion, cette campagne de test nous a permis de confirmer en stack, et donc en système industriel et commercial, la plupart des observations faites en mono-cellule, et de valider les conclusions tirées.

Partie C: Purification anodique et gain de performances

La perméation d'hydrogène à travers la membrane vers le compartiment anodique est un événement majeur et une des limitations principales de l'électrolyseur PEM. En cherchant à affiner les épaisseurs pour réduire la chute ohmique, ou à augmenter la pression de production d'hydrogène, on favorise ce phénomène, et l'on en vient à imposer un courant minimal en deçà duquel le taux de perméation devient un risque pour la sécurité. Ce courant minimal peut être un risque pour l'électrolyseur, ou une limitation forcée de son fonctionnement. Les efforts de R&D menés sur les membranes en font une priorité, en recherchant des matériaux ou des assemblages (greffages, structuration, texturation) limitant la diffusion d'hydrogène dans la membrane.

I. Origine et description

Au CEA, le laboratoire commun travaillant sur la thématique « piles à combustible PEM » est aussi confronté à cette problématique de perméation. Des travaux réalisés avec les équipes de recherche associées ont permis l'émergence de solutions sur l'utilisation des membranes. Le postulat de recherche initial consistait à considérer la possibilité, au lieu de jouer sur les propriétés physico-chimiques des matériaux et de limiter le taux de perméation, de retirer l'hydrogène du mélange gazeux (ou diphasique). Un tel processus est possible électrochimiquement en utilisant le procédé dit de « pompe à protons ». Celui-ci est largement connu, et utilisé industriellement par la technologie des compresseurs électrochimiques^{4,5}, comme la société Hyet⁶. Il est résumé par la Figure 24. Les électrodes sont composées de catalyseur sensible à l'hydrogène, typiquement du platine. La différence de potentiel appliquée se limite aux surtensions aux électrodes, et à la chute ohmique à travers la membrane. Cette dernière doit néanmoins être suffisamment épaisse pour empêcher la diffusion d'autres espèces ou une rétrodiffusion de l'hydrogène (bien que non contraignante car l'H₂ serait immédiatement ré-oxdé, et ceci n'aurait comme conséquence que de diminuer le rendement énergétique). Finalement, l'AME considéré est similaire dans sa composition à celui d'un AME classique de PEMFC, avec deux électrodes hydrogène.

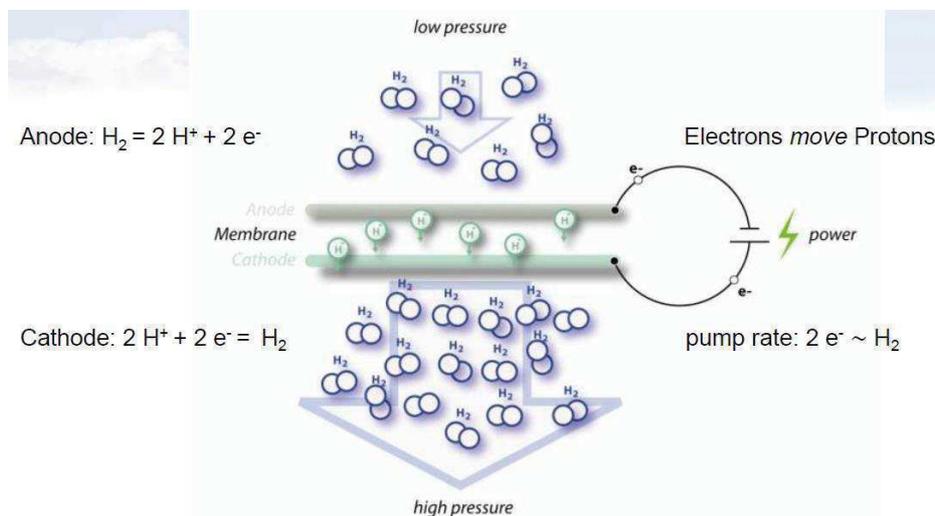


Figure 24: Schéma de principe du fonctionnement d'un compresseur électrochimique et réactions aux électrodes associées.

En plus de sa fonction première de compression de l'hydrogène, ce système permet aussi via l'hyper-sélectivité de la membrane, une purification exceptionnelle de l'hydrogène. C'est cette fonction que nous souhaitons utiliser dans notre cas, en séparant l'hydrogène de l'oxygène immédiatement à la sortie du compartiment anodique, lorsque le fluide anodique est encore majoritairement en phase liquide.

La limite d'inflammabilité de 4% de H₂ dans O₂ est définie en phase gaz, à température ambiante et pression atmosphérique, et régie par le triangle du feu. Elle est donc conditionnée par une ignition (source d'énergie supplémentaire >17μJ). Sans celle-ci le mélange ne peut s'auto-enflammer, le point d'auto-inflammation de l'hydrogène étant de 585°C⁷. Le mélange à la sortie anodique est en très large majorité composé d'eau liquide, d'une quantité relativement faible d'oxygène gazeux, et d'hydrogène la plupart du temps négligeable et potentiellement dissous. Ainsi, le risque d'obtenir un mélange dommageable dans le compartiment anodique, vu la quantité d'eau liquide environnante et l'infime volume de gaz mis en jeu est excessivement faible. Un calcul nous montre que dans le cas où une bulle de gaz isolée constituée de 90% d'O₂ et 10% d'H₂ s'enflammerait suite à une ignition, celle-ci libérerait une énergie équivalente à une augmentation de température de 1°C de l'eau environnante. Cette conséquence est donc largement marginale, et permet d'envisager sereinement

des taux de H₂ dans O₂ bien supérieurs à 4% **dans l'unique cas** où la séparation de ces espèces a lieu en amont de la séparation de phase. Cette condition *sine qua none* est bien sur possible dans un système d'électrolyse, et conduit à un postulat évident : la tolérance à la perméation d'hydrogène permet d'utiliser des membranes beaucoup plus fines, donc d'abaisser fortement la chute ohmique, et de fait, d'augmenter drastiquement les rendements d'électrolyse. L'intégration d'un tel sous-système, à la consommation électrique très faible, serait donc compensée par un gain de rendement largement supérieur.

II. Conditions et limitations

A la proposition d'une telle solution, quelques limitations peuvent apparaître aux yeux du lecteur averti. En premier lieu, on pourrait questionner la sélectivité de la réaction de dissociation de l'hydrogène par rapport à d'autres espèces en présence. De fait, le potentiel appliqué à l'anode, de l'ordre de 200 à 400mV, ne permet pas l'oxydation de l'eau ou la réduction de l'oxygène présents. Par ailleurs, en cas de recombinaison catalytique avec l'oxygène sur le platine, ceci aurait pour seul effet de consommer l'hydrogène présent coté anodique, et donc d'abaisser sa proportion dans le mélange. La faible quantité d'hydrogène limiterait automatiquement la réaction et le dégagement de chaleur associé, d'autant plus en milieu liquide. Ensuite, le problème d'accessibilité de l'hydrogène en faibles quantités aux sites réactionnels, en milieu très majoritairement liquide peut être soulevé. L'utilisation d'un ensemble de couches de diffusion grilles/poreux tel que présent dans un électrolyseur permet de créer un différentiel de pression et donc « d'aspirer » les bulles de gaz plus facilement vers la couche catalytique. Dans le cas d'hydrogène dissous dans l'eau, la question de sa récupération devient pertinente. Nous nous proposons de vérifier ces hypothèses à l'occasion d'essais de fonctionnement basiques.

III. Réalisation

D'un point de vue réalisation et dans la perspective d'une « preuve de concept », nous avons réalisé et testé des AME capables d'accomplir cette séparation électrochimique. Composés de membrane Nafion N115®, et de l'équivalent de deux cathodes d'électrolyse PEM de chargement arbitraire 1mg/cm², ils sont ensuite intégrés dans la cellule 50cm². Un premier essai avec la cellule seule et en phase gaz N₂/H₂ à différentes concentrations permet de valider le bon fonctionnement et la séparation effective des gaz par mesure d'un courant généré corrélé avec la proportion d'hydrogène, sous polarisation de 100 à 500mV. Il n'est en revanche pas possible de mesurer la quantité finale d'hydrogène en sortie anodique et d'établir l'efficacité de la réaction. Un essai complémentaire du même mélange gazeux ajouté à une alimentation en eau liquide conduit à un résultat semblable mais moins marqué quant à l'amplitude des courants générés, preuve de la difficulté d'extraire le gaz du milieu liquide pour la réaction à la surface de la couche catalytique. Par la suite, on intègre ce sous-système en cascade de la sortie anodique de la cellule 250cm², montée avec un AME d'électrolyse affiné (membrane N212 50µm) autorisant une perméation préalablement calibrée qu'on limite à 3%. Toutefois, il n'est pas possible dans ces conditions de mesurer l'effet observé précédemment. Plusieurs raisons peuvent apparaître :

- La turbulence de l'écoulement liquide en sortie de la cellule 250cm² est trop importante pour permettre l'accès de l'hydrogène gazeux issu de la perméation aux sites catalytiques ;
- La quantité d'hydrogène dans le mélange est trop faible pour que la réaction ait lieu ;
- L'hydrogène et l'oxygène se recombinaient sur le platine pour former de l'eau.
- L'hydrogène est présent sous forme dissoute, et beaucoup plus difficile à isoler.

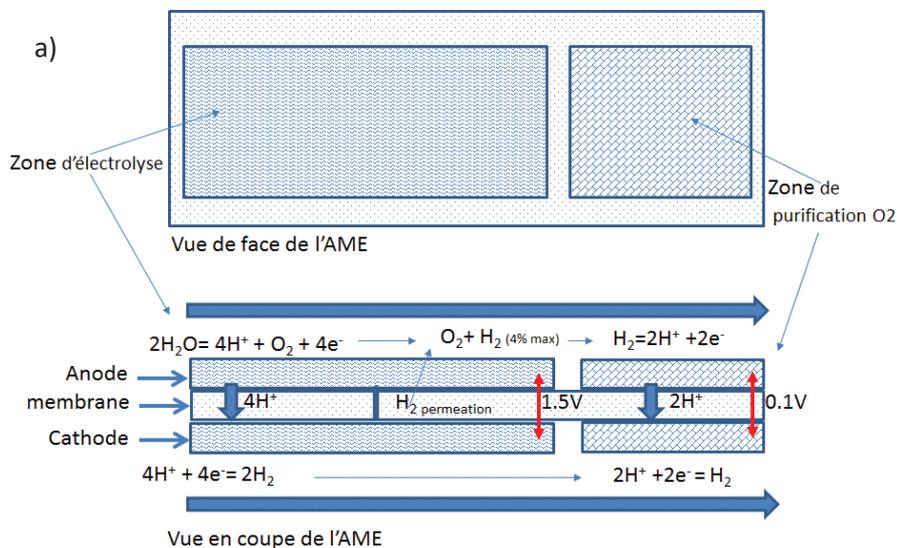
Bien que la faisabilité du processus soit acquise, sa mise en pratique ne l'est donc pas immédiatement. Ces essais de faisabilité sont une preuve de concept de l'idée originale. Le procédé est fonctionnel, et l'on sait globalement le mettre en œuvre. Des verrous d'ingénierie bloquent la réalisation d'un prototype, mais ne sont pas l'objectif recherché dans cette étape.

IV. Intégration et Perspectives

Toutefois, le concept a mûri et donné lieu à des perspectives concrètes traduites par le dépôt de 4 brevets⁸⁻¹¹.

L'un d'eux propose l'intégration de ce système dans le cœur électrochimique, et trouve un lien avec les observations précédentes sur la distribution de courant. Un autre abordé plus loin propose son utilisation dans le but de concevoir un stack réversible.

En s'appuyant sur des brevets précédents déposés par le CEA et exploitant une technologie en développement de plaque bipolaire en PCB (Printed Circuit Board), matériau support des cartes électroniques, on propose l'intégration du séparateur H₂/O₂ dans la même cellule que l'AME, au plus proche de la production. Ainsi on écarte tout risque (déjà limités) d'accident dans les circuits de fluides à l'extérieur de la cellule. Le procédé est décrit en détail dans le brevet n°DD17488 MR - FR. L'alimentation électrique des collecteurs de courant est effectuée par de multiples vias électroniques traversantes, dans l'épaisseur du PCB. Elles permettent d'établir différentes zones électriques indépendantes et d'y appliquer des potentiels différents. On peut ainsi travailler sur deux (ou plus) AME partiels différents, dont les couches catalytiques sont segmentées et isolées électriquement, uniquement connectés par la membrane. La Figure 25 propose des schémas des différents éléments pour une meilleure compréhension et illustrer leur mise en œuvre.



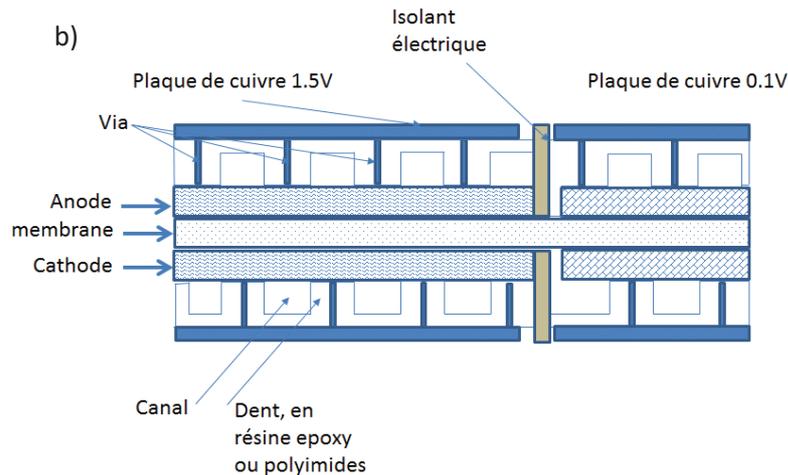


Figure 25: Schéma a) d'intégration des AME partiels d'électrolyse et de purification sur la même membrane et dans la même cellule ; b) de mise en œuvre des plaques collectrices PCB segmentées pour chacun des AME partiels.

Ce mode de conception et d'intégration prend un sens particulier dans le cas d'une distribution de courant inhomogène comme présenté plus tôt. En effet, dans les régions où le courant est plus faible, le taux de perméation local est plus important. Ce mauvais fonctionnement localisé contribue à élever le pourcentage global et limite donc le fonctionnement général. De plus, ces mêmes régions sont moins actives et produisent moins d'hydrogène, voire beaucoup moins au fur et à mesure du vieillissement. Elles deviennent donc largement sous-utilisées, voire même contre-productives puisque conduisent à une dégradation prématurée (cf chapitres précédents). Il pourrait donc être intéressant d'utiliser ces zones à un autre effet, tel que celui de séparation des gaz décrit ici. De la sorte, on apporterait une valeur ajoutée à cette partie de l'AME, déjà moins efficace dans les faits. La partie de séparation pourrait par exemple se situer sur la partie périphérique supérieure de la zone active, de manière à intercepter et purifier l'intégralité du volume de gaz produits. La production de ces gaz s'effectuerait alors sur tout le reste de l'AME. Cette option apporte plusieurs avantages de poids :

- L'augmentation du potentiel de performances de la partie de production de gaz par la diminution de l'épaisseur de membrane, qui pourrait être supérieur au manque à gagner lié à la surface perdue ;
- L'homogénéité des conditions locales dans la zone d'électrolyse, et donc une amélioration de la durée de vie globale ;
- Un fonctionnement à des régimes plus élevés, et donc moins dégradant pour la membrane que pour le catalyseur.

Malgré le potentiel d'innovation apporté par ces concepts, les développements n'ont pas pu être poursuivis dans le cadre de la thèse faute de temps, de perspectives à court terme, et de pertinence avec le projet initial. Néanmoins, une reprise de ces travaux resterait possible dans un autre cadre, selon d'autres conditions. Particulièrement, le projet de réalisation d'un système réversible pile-électrolyse type URFC à hautes performances (brevet n°DD17822 MR - FR), en utilisant ce procédé dans un mini-stack complémentaire au stack principal réversible, semble plein de potentiel et d'avantages sur le plan technologique. Les développements nécessaires pour aboutir à un prototype sont évidemment conséquents, mais accessibles d'un point de vue technique, relevant essentiellement d'un problème de mise en œuvre du système et d'ingénierie.

Conclusion et Perspectives d'amélioration

Les résultats présentés dans ce dernier chapitre d'ouverture et de perspectives nous ont permis de confirmer les observations faites précédemment, à d'autres échelles, notamment à celle d'un système industriel et commercial. Nous avons eu la confirmation que la distribution de courant a un impact sur celle de température, et provoque des échauffements (sans vraiment mesurer les conséquences de celle-ci). Ces observations permettent de faire le lien avec le Chapitre 3, à une échelle plus locale, et de la même façon faire redouter des variations de température locales importantes suivant la répartition locale des lignes de courant. Nous avons également apporté une solution d'amélioration par une structuration de l'AME et un gradient de chargement de la couche catalytique anodique. Celui-ci permet de favoriser la réaction dans les zones où elle n'est initialement pas privilégiée, et en conséquence d'homogénéiser la distribution de température à la surface de l'AME. Nous avons particulièrement mis en avant une amélioration de la durabilité. Cette solution a fait l'objet d'un dépôt de brevet¹².

Enfin, nous présentons un aspect de certains développements réalisés en marge de ces travaux de thèse. Nous illustrons par une preuve de concept un procédé permettant de s'affranchir de la limite de sécurité liée à la LIE de l'hydrogène dans l'oxygène, permettant indirectement de réduire l'épaisseur de membrane. En particulier, une application trouve un intérêt dans notre cas récurrent de distribution de courant hétérogène. Elle pourrait permettre l'optimisation de la surface active disponible selon deux utilisations distinctes, et conduirait à une augmentation significative des performances de la zone d'électrolyse.

Bibliographie

Chapitre 1 : Contexte, Etat de l'art et Objectifs

1

1. Jancovici, J.-M. Site web- L'énergie, de quoi s'agit-il exactement ? *www.manicore.com* (2014). Available at: <http://www.manicore.com/documentation/energie.html>. (Accessed: 22nd July 2015)
2. Jancovici, J.-M. Site web - Combien suis-je un esclavagiste ? *www.manicore.com* (2013). Available at: <http://www.manicore.com/documentation/esclaves.html>. (Accessed: 21st July 2015)
3. Denis Cavaud *et al.* *Chiffres clés de l'énergie - 2016*. (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2017).
4. R.E.H. Sims, R.N. Schock, A. Adegbululge, J. Fenhann, I. Konstantinaviciute, W. Moomaw, H.B. Nimir, B. Schlamadinger, J. Torres-Martínez, C. Turner, Y. Uchiyama, S.J.V. Vuori, N. Wamukonya, X. Zhang, 2007: Energy supply. In *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
5. WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf.
6. GIEC, 2013: Résumé à l'intention des décideurs, Changements climatiques 2013: Les éléments scientifiques. Contribution du Groupe de travail I au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [sous la direction de Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex et P.M. Midgley]. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni et New York (État de New York), États-Unis d'Amérique.
7. REN21 report, 2014, '2004-2014: 10 years of Renewable Energy Progress'.
8. International Energy Agency. *Tracking Clean Energy Progress 2017*. (International Energy Agency, 2017).
9. International Energy Agency. *Technology Roadmap - Energy Storage*. (International Energy Agency, 2014).
10. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science* **334**, 928–935 (2011).
11. Wikipédia. Densité d'énergie.
12. Lithium–Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells - Hagen - 2015 - *Advanced Energy Materials* - Wiley Online Library. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201401986/abstract;jsessionid=1A93A68C10C68C>

473EAE4A73714446F3.f04t01?systemMessage=Wiley+Online+Library+will+be+unavailable+on+Saturday+01st+July+from+03.00-09.00+EDT+and+on+Sunday+2nd+July+03.00-06.00+EDT+for+essential+maintenance.+Apologies+for+the+inconvenience. (Accessed: 29th June 2017)

13. Placke, T., Kloepsch, R., Dühnen, S. & Winter, M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *J. Solid State Electrochem.* 1–26 (2017). doi:10.1007/s10008-017-3610-7
14. O. Antonia, M. W. Melaina & M. Penev. *Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues*. (NREL, 2013).
15. A Hydrogen Economy J. O'M. Bockris Science 23 June 1972: 1323.
16. P. De Rango. Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables. *CNRS*
17. Sterner, M. Power-to-Gas. in *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation* (eds. Chen, W.-Y., Suzuki, T. & Lackner, M.) 2775–2825 (Springer International Publishing, 2014).
18. Wang, J. *et al.* Combustion behaviors of a direct-injection engine operating on various fractions of natural gas–hydrogen blends. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 3555–3564 (2007).
19. <http://grhyd.fr/wp-content/uploads/2017/04/Dossier-presse-GRHYD-HD.pdf>
20. Ahern, E. P., Deane, P., Persson, T., Ó Gallachóir, B. & Murphy, J. D. A perspective on the potential role of renewable gas in a smart energy island system. *Renew. Energy* **78**, 648–656 (2015).
21. DNV KEMA (2013) - Systems Analyses Power to Gas - Technology Review_tcm4-567461.pdf.
22. Wang, Q. Hydrogen Production. in *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation* (eds. Chen, W.-Y., Suzuki, T. & Lackner, M.) 2995–3037 (Springer International Publishing, 2017).
23. Hydrogen production. *Wikipedia* (2017).
24. Cetinkaya, E., Dincer, I. & Naterer, G. F. Life cycle assessment of various hydrogen production methods. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 2071–2080 (2012).
25. Électrolyse de l'eau. *Wikipédia* (2016).
26. de Levie, R. The electrolysis of water. *J. Electroanal. Chem.* **476**, 92–93 (1999).
27. Trootswijk, A. P. van & Deiman, J. R. *Obs. Phys.* 369 (1798).
28. AFHYAC. Mémento de l'Hydrogène, Fiche 3.2.1: Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. (2015).
29. Nikolic, V. M. *et al.* Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – Energy saving. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 12369–12373 (2010).
30. Olivier, P. *Modélisation et analyse du comportement dynamique d'un système d'électrolyse PEM soumis à des sollicitations intermittentes : Approche Bond Graph*. (Lille 1, 2016).

31. Buttler, A. & Spliethoff, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2017). doi:10.1016/j.rser.2017.09.003
32. Zeng, K. & Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 307–326 (2010).
33. Mansilla, C. *et al.* Reducing the hydrogen production cost by operating alkaline electrolysis as a discontinuous process in the French market context. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 6407–6413 (2011).
34. Jeffrey Jacobs. *Economic Modeling of Cost Effective Hydrogen Production From Water Electrolysis by Utilizing Iceland's Regulating Power Market.* (School of Science and Engineering, Reykjavík University, 2016).
35. Filière Hydrogène Energie MEDDE 2015.pdf.
36. Caroline Rozain. Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Thèse. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. French.
37. 90 % de rendement pour un système d'électrolyse du CEA. Available at: <http://www.industrie-techno.com/90-de-rendement-pour-un-systeme-d-electrolyse-du-cea.34969>. (Accessed: 15th June 2016)
38. Reytier, M. *et al.* Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 11370–11377 (2015).
39. Leblanc, J. & Grubb, W. T. Long-Lived Potassium Ion Selective Polymer Membrane Electrode. *Anal. Chem.* **48**, 1658–1660 (1976).
40. Grubb, W. T. Ionic migration in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.* **63**, 55–58 (1959).
41. Barbir, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol. Energy* **78**, 661–669 (2005).
42. Ayers, K. E. *et al.* Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. *ECS Trans.* **33**, 3–15 (2010).
43. Everett Anderson. PEM Electrolyzer Reliability Based on 20 years of Product Experience in Commercial Markets. (2016): https://www.sintef.no/globalassets/project/novel/pdf/presentations/03-05_proton_anderson_public.pdf.
44. Gago, A. S. *et al.* Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers. *J. Power Sources* **307**, 815–825 (2016).
45. Langemann, M., Fritz, D. L., Müller, M. & Stolten, D. Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 11385–11391 (2015).

46. Siracusano, S., Baglio, V., Moukheiber, E., Merlo, L. & Aricò, A. S. Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 14430–14435 (2015).
47. C. Mittelsteadt, J. Riffle, J. Rowlett, A. Daryaei, J. McGrath. High Temperature, High Pressure Electrolysis. (2015).
48. Mališ, J., Mazúr, P., Paidar, M., Bystron, T. & Bouzek, K. Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 2177–2188 (2016).
49. Sproll, V. *et al.* Structure–property correlations of ion-containing polymers for fuel cell applications. *Radiat. Phys. Chem.* **118**, 120–123 (2016).
50. Tom Smolinka - Fraunhofer ISE / Germany, Magnus Thomassen - SINTEF / Norway, Alejandro Oyarce - SINTEF / Norway & Frederic Marchal - ITM / United Kingdom. MEGASTACK: Stack Design for a Megawatt Scale PEM Electrolyser. (2016).
51. International Energy Agency. *Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells*. 34–56 (2015).
52. <http://hydrogencouncil.com/589-2/>
53. PSA to buy GM Europe operations for €2.2bn. *Financial Times* Available at: <https://www.ft.com/content/18b33b97-8832-387f-8f45-db97fbaaad4>. (Accessed: 29th May 2017)
54. Air Liquide announces locations of several hydrogen fueling stations in northeast U.S.A. *Air Liquide* (2016). Available at: <https://www.airliquide.com/united-states-america/air-liquide-announces-locations-several-hydrogen-fueling-stations-northeast>. (Accessed: 29th May 2017)
55. Commercialisation exclusive de SimpleFuel. *McPhy*
56. Marcelo Carmo. Overview of the latest developments in water electrolyzer. (2016).
57. admin. SHHP. *Scandinavian Hydrogen Highway Partnership*
58. Tenerrdis. <http://www.tenerrdis.fr/en/News/hyway-project.html>.
59. Hydrogene Mobilité France_Rapport final 2014.pdf.
60. Hydrogen, the quiet revolution. *Air Liquide* (2015). Available at: <https://www.airliquide.com/connected-innovation/hydrogen-quiet-revolution>. (Accessed: 29th May 2017)
61. Potier, B. Towards a Hydrogen Society? *LinkedIn Pulse* (2017). Available at: <https://www.linkedin.com/pulse/towards-hydrogen-society-beno%C3%Aet-potier>. (Accessed: 29th May 2017)
62. 2016-12-17_Liste_laureats_appel_projets_territoires_hydrogene.pdf.
63. Vineet Rao; Norbert Kluy; Wenbo Ju; Ulrich Stimming. 21-Proton-Conducting Membranes for Fuel Cells. in *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and*

- Biotechnological Application* 582–589 (Anil K. Pabby, Syed S.H. Rizvi, Ana Maria Sastre Requena, 2008).
64. GORE® Fuel Cell Technologies | MEAs and Membranes for the Fuel Cell Industry | Gore. Available at: <https://www.gore.com/products/fuel-cell-components>. (Accessed: 30th May 2017)
65. Goñi-Urtiaga, A., Presvytes, D. & Scott, K. Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 3358–3372 (2012).
66. Albert, A., Barnett, A. O., Thomassen, M. S., Schmidt, T. J. & Gubler, L. Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis Cells: Evaluation of Key Membrane Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 22203–22212 (2015).
67. Albert, A., Lochner, T., Schmidt, T. J. & Gubler, L. Stability and Degradation Mechanisms of Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 15297–15306 (2016).
68. Chandesris, M. *et al.* Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 1353–1366 (2015).
69. Fouda-Onana, F. *et al.* Investigation on the degradation of MEAs for PEM water electrolyzers part I: Effects of testing conditions on MEA performances and membrane properties. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 16627–16636 (2016).
70. Grigoriev, S. A., Dzhus, K. A., Bessarabov, D. G. & Millet, P. Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 20440–20446 (2014).
71. Huang, C. & Rodgers, M. Energy saving water electrolysis for solar H₂ production. in **1**, 63–70 (2011).
72. Chemours - Nafion™ Membrane NR-211 #NR-211-US. Available at: <http://www.nafionstore.com/store/p/40-Nafion-Membrane-NR-211.aspx>. (Accessed: 30th May 2017)
73. fumea catalyst-coated membranes for water electrolysis - fumatech GmbH. Available at: <http://www.fumatech.com/EN/Membranes/Water%2belectrolysis/Products%2bfumea/index.html>. (Accessed: 30th May 2017)
74. Sood, R., Cavaliere, S., Jones, D. J. & Rozière, J. Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes. *Nano Energy* **26**, 729–745 (2016).
75. Fouda-Onana Frédéric. AST Protocols for PEM WE: Insight on Performances and Components Degradation. (2016).
76. Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta* **29**, 1503–1512 (1984).

77. Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. & Millet, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – Advanced oxygen electrodes. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 123–131 (2016).
78. Wang, L. *et al.* Improving the activity and stability of Ir catalysts for PEM electrolyzer anodes by SnO₂:Sb aerogel supports: does V addition play an active role in electrocatalysis? *J. Mater. Chem. A* **5**, 3172–3178 (2017).
79. Wang, L. *et al.* Nanostructured Ir-supported on Ti₄O₇ as a cost-effective anode for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4487–4495 (2016).
80. Thomassen, M. S., Mokkelbost, T., Sheridan, E. & Lind, A. Supported Nanostructured Ir and IrRu Electrocatalysts for Oxygen Evolution in PEM Electrolysers. *ECS Trans.* **35**, 271–279 (2011).
81. Jasiński, D., Meredith, J. & Kirwan, K. The life cycle impact for platinum group metals and lithium to 2070 via surplus cost potential. *Int. J. Life Cycle Assess.* 1–14 (2017). doi:10.1007/s11367-017-1329-4
82. Ayers, K. E. *et al.* Pathways to ultra-low platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers. *Catal. Today* **262**, 121–132 (2016).
83. Patel, P. P. *et al.* Noble metal-free bifunctional oxygen evolution and oxygen reduction acidic media electro-catalysts. *Sci. Rep.* **6**, 28367 (2016).
84. Reier, T., Nong, H. N., Teschner, D., Schlögl, R. & Strasser, P. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments – Reaction Mechanisms and Catalysts. *Adv. Energy Mater.* n/a-n/a (2016). doi:10.1002/aenm.201601275
85. Cognard, G. *et al.* Insights into the stability of Pt nanoparticles supported on antimony-doped tin oxide in different potential ranges. *Electrochimica Acta* **245**, 993–1004 (2017).
86. Arroyo-Currás, N. & Bard, A. J. Iridium Oxidation as Observed by Surface Interrogation Scanning Electrochemical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **119**, 8147–8154 (2015).
87. Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **39**, 163–184 (1972).
88. Rakousky, C. *et al.* An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *J. Power Sources* **326**, 120–128 (2016).
89. Siracusano, S., Baglio, V., Van Dijk, N., Merlo, L. & Aricò, A. S. Enhanced performance and durability of low catalyst loading PEM water electrolyser based on a short-side chain perfluorosulfonic ionomer. *Appl. Energy* doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.011
90. Sun, S., Shao, Z., Yu, H., Li, G. & Yi, B. Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack. *J. Power Sources* **267**, 515–520 (2014).
91. Rakousky, C. *et al.* Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power. *J. Power Sources* **342**, 38–47 (2017).

92. Li Cheng-Feng & Zhu Zhen-Gang. Apparent Electrical Conductivity of Porous Titanium Prepared by the Powder Metallurgy Method. *Chinese Physics Letters*, Volume 22, Number 10 (2005).
93. https://www.sintef.no/globalassets/project/novel/pdf/presentations/01-02_fhg_georg_public.pdf
94. Lettenmeier, P. *et al.* Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *Sci. Rep.* **7**, 44035 (2017).
95. Lædre, S., Kongstein, O. E., Oedegaard, A., Karoliussen, H. & Seland, F. Materials for Proton Exchange Membrane water electrolyzer bipolar plates. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 2713–2723 (2017).
96. Hwang, C. M. *et al.* Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell. *J. Power Sources* **202**, 108–113 (2012).
97. Abdellatif Moussabir. *Modélisation 2D de la répartition des lignes de courant dans une cellule d'électrolyse de l'eau PEM*. (Univ. Paris Saclay - Paris Sud, 2017).
98. Andreas Georg. Corrosion Protective Coatings for Bipolar Plates and Current Collectors in PEM Electrolysers. (2016).
99. Tom Smolinka. Cost break down and analysis of PEM electrolysis systems for different industrial and Power to Gas applications. (2015).
100. Everett Anderson. Flexible PEM Electrolysis for Large-Scale and High Pressure Applications. (2017): <https://www.h2fc-fair.com/hm17/images/forum/tf/2017-04-25-1120.pdf>.
101. Stephen Porter, David Henderson, Steven Cohen & Oscar Chow. *Hydrogen Generation From Electrolysis*. (2009).
102. Millet, P. *et al.* Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 4134–4142 (2011).
103. Lafmejani, S. S., Olesen, A. C. & Kær, S. K. VOF modelling of gas–liquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 16333–16344 (2017).
104. Millet, P., Ranjbari, A., de Guglielmo, F., Grigoriev, S. A. & Auprêtre, F. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 17478–17487 (2012).
105. Ito, H. *et al.* Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 7418–7428 (2012).

Chapitre 2 : Développements expérimentaux et techniques de caractérisation

38

1. Adams, R. & Shriner, R. L. Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds. lli. Preparation and properties of the oxide of platinum obtained by the fusion of chloroplatinic acid with sodium nitrate. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2171–2179 (1923).
2. Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsytkin, M. & Tunold, R. Preparation and characterisation of nanocrystalline $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalytic powders. *Mater. Chem. Phys.* **94**, 226–232 (2005).
3. Fanavoll, E. V. Supported Iridium-Ruthenium Mixed Oxide Catalysts for Oxygen Evolution: Synthesis of Mixed Oxides by the Microwave Polyol Method. Composition Dependency of the Catalytic Activities of Mixed Oxides for the OER in PEM Water Electrolysis. *79* (2013).
4. Marshall, A. T., Sunde, S., Tsytkin, M. & Tunold, R. Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 2320–2324 (2007).
5. Cho, H. J. *et al.* Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 12465–12473 (2011).
6. Mehmood, A. & Ha, H. Y. An efficient decal transfer method using a roll-press to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 18463–18470 (2012).
7. Yu, H., Roller, J. M., Mustain, W. E. & Maric, R. Influence of the ionomer/carbon ratio for low-Pt loading catalyst layer prepared by reactive spray deposition technology. *J. Power Sources* **283**, 84–94 (2015).
8. Bayer, T., Pham, H. C., Sasaki, K. & Lyth, S. M. Spray deposition of Nafion membranes: Electrode-supported fuel cells. *J. Power Sources* **327**, 319–326 (2016).
9. Grigor'ev, S. A., Khaliullin, M. M., Kuleshov, N. V. & Fateev, V. N. Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure. *Russ. J. Electrochem.* **37**, 819–822 (2001).
10. Rozain, C. & Millet, P. Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells. *Electrochimica Acta* **131**, 160–167 (2014).
11. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2000).
12. Zhao, S. *et al.* Calculating the Electrochemically Active Surface Area of Iridium Oxide in Operating Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *J. Electrochem. Soc.* **162**, F1292–F1298 (2015).

13. Lodi, G., Sivieri, E., Battisti, A. D. & Trasatti, S. Ruthenium dioxide-based film electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **8**, 135–143 (1978).
14. Everett Anderson. PEM Electrolyzer Reliability Based on 20 years of Product Experience in Commercial Markets. (2016):
https://www.sintef.no/globalassets/project/novel/pdf/presentations/03-05_proton_anderson_public.pdf.
15. Kevin Harrison & NREL. Lifetime prediction of PEM electrolyzer coupled with RES. (2016):
https://www.sintef.no/.../presentations/02-05_nrel_harrison_public.pdf.
16. Sun, S. *et al.* Behaviors of a proton exchange membrane electrolyzer under water starvation. *RSC Adv* **5**, 14506–14513 (2015).
17. Weng, F.-B., Hsu, C.-Y. & Li, C.-W. Experimental investigation of PEM fuel cell aging under current cycling using segmented fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 3664–3675 (2010).
18. Bender, G., Wilson, M. S. & Zawodzinski, T. A. Further refinements in the segmented cell approach to diagnosing performance in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **123**, 163–171 (2003).
19. Reshetenko, T. V., Bender, G., Bethune, K. & Rocheleau, R. A segmented cell approach for studying the effects of serpentine flow field parameters on PEMFC current distribution. *Electrochimica Acta* **88**, 571–579 (2013).
20. Gerteisen, D. *et al.* Effect of operating conditions on current density distribution and high frequency resistance in a segmented PEM fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 7736–7744 (2012).
21. Ghosh, P. C. *et al.* In situ approach for current distribution measurement in fuel cells. *J. Power Sources* **154**, 184–191 (2006).
22. Tang, W., Lin, R., Weng, Y., Zhang, J. & Ma, J. The effects of operating temperature on current density distribution and impedance spectroscopy by segmented fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 10985–10991 (2013).
23. Strickland, D. G., Litster, S. & Santiago, J. G. Current distribution in polymer electrolyte membrane fuel cell with active water management. *J. Power Sources* **174**, 272–281 (2007).
24. Cleghorn, S. J. C., Derouin, C. R., Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 663–672 (1998).
25. Jabbour, L. *et al.* Feasibility of in-plane GDL structuration: Impact on current density distribution in large-area Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* **299**, 380–390 (2015).
26. Verdin, B. *et al.* Operando current mapping on PEM water electrolysis cells. Influence of mechanical stress. *Int. J. Hydrog. Energy* doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.189
27. Verdin B., Fouda-Onana F. & Millet P. Current Distribution in Large-Surface Area PEM Electrolysis Cells. in (March 19th-22nd).

28. Abdellatif Moussabir. *Modélisation 2D de la répartition des lignes de courant dans une cellule d'électrolyse de l'eau PEM*. (Univ. Paris Saclay - Paris Sud, 2017).
29. Grigoriev, S. A., Millet, P., Volobuev, S. A. & Fateev, V. N. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 4968–4973 (2009).
30. Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. & Millet, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I–Pure IrO₂-based anodes. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 153–160 (2016).
31. Millet, P. *et al.* Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 4134–4142 (2011).

Chapitre 3: Modélisation à l'échelle locale

73

1. C. Rozain, P. Millet, Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells, *Electrochimica Acta*, 131 (2014) 160-167.
2. P. Millet, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 15 septembre 1989.
3. S. Stucki, Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media, *Electrochimica Acta* **31**, 1311-1316 (1986).
4. S.A. Grigoriev, P. Millet, S.A. Volobuev, V.N. Fateev, Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4968-4973
5. C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, P. Millet, Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I – Pure IrO₂-based anodes, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 182 (2016) 153 - 160
6. Verdin B., Moussabir A., Bounoua H. & Millet P. Distribution of current lines in catalytic layers of PEM Water Electrolyzers. in (2017).
7. Medina, P. & Santarelli, M. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 5173–5186 (2010).
8. Olesen, A. C., Rømer, C. & Kær, S. K. A numerical study of the gas-liquid, two-phase flow maldistribution in the anode of a high pressure PEM water electrolysis cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 52–68 (2016).
9. Nie, J. & Chen, Y. Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas–liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 3183–3197 (2010).
10. Lafmejani, S. S., Olesen, A. C. & Kær, S. K. VOF modelling of gas–liquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 16333–16344 (2017).
11. Grubb, W. T. Ionic migration in ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.* **63**, 55–58 (1959).

12. Grigoriev, S. A., Millet, P., Volobuev, S. A. & Fateev, V. N. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 4968–4973 (2009).
13. Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. & Millet, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I–Pure IrO₂-based anodes. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 153–160 (2016).
14. Millet, P., Ranjbari, A., de Guglielmo, F., Grigoriev, S. A. & Auprêtre, F. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 17478–17487 (2012).

Chapitre 4: Comportement électro-thermo-mécanique local 99

1. Wang, X., Song, Y. & Zhang, B. Experimental study on clamping pressure distribution in PEM fuel cells. *J. Power Sources* **179**, 305–309 (2008).
2. Zhou, P., Lin, P., Wu, C. W. & Li, Z. Effect of nonuniformity of the contact pressure distribution on the electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 6039–6044 (2011).
3. Bates, A. *et al.* Simulation and experimental analysis of the clamping pressure distribution in a PEM fuel cell stack. *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 6481–6493 (2013).
4. Alizadeh, E., Barzegari, M. M., Momenifar, M., Ghadimi, M. & Saadat, S. H. M. Investigation of contact pressure distribution over the active area of PEM fuel cell stack. *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 3062–3071 (2016).
5. Al Shakhshir, S., Cui, X., Frensch, S. & Kær, S. K. In-situ experimental characterization of the clamping pressure effects on low temperature polymer electrolyte membrane electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 21597–21606 (2017).
6. Siracusano, S. *et al.* Optimization of components and assembling in a PEM electrolyzer stack. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 3333–3339 (2011).
7. Sun, S., Shao, Z., Yu, H., Li, G. & Yi, B. Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack. *J. Power Sources* **267**, 515–520 (2014).
8. Edmondson, C. A. *et al.* Electrical conductivity and NMR studies of methanol/water mixtures in Nafion membranes. *Electrochimica Acta* **43**, 1295–1299 (1998).

9. PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. *CRC Press* (2015). Available at: <https://www.crcpress.com/PEM-Electrolysis-for-Hydrogen-Production-Principles-and-Applications/Bessarabov-Wang-Li-Zhao/p/book/9781482252293>. (Accessed: 22nd December 2017)
10. Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. & Millet, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – Advanced oxygen electrodes. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 123–131 (2016).
11. Grigoriev, S. A., Dzhus, K. A., Bessarabov, D. G. & Millet, P. Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 20440–20446 (2014).
12. Rakousky, C. *et al.* An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *J. Power Sources* **326**, 120–128 (2016).
13. Rakousky, C. *et al.* Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power. *J. Power Sources* **342**, 38–47 (2017).
14. Millet, P., Ranjbari, A., de Guglielmo, F., Grigoriev, S. A. & Auprêtre, F. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 17478–17487 (2012).

Chapitre 5: Voies d'amélioration et Perspectives

140

1. Grigoriev, S. A., Millet, P., Volobuev, S. A. & Fateev, V. N. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 4968–4973 (2009).
2. Ito, H. *et al.* Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 7418–7428 (2012).
3. E. Brightman¹, E. Payne-Johnson², N. Van Dijk² & G. Hinds. In situ characterisation of PEM water electrolyzers using a novel reference electrode.
4. Rohland, B., Eberle, K., Ströbel, R., Scholta, J. & Garche, J. Electrochemical hydrogen compressor. *Electrochimica Acta* **43**, 3841–3846 (1998).
5. Casati, C., Longhi, P., Zanderighi, L. & Bianchi, F. Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/compression. *J. Power Sources* **180**, 103–113 (2008).
6. HyET | Hydrogen Efficiency Technologies.
7. [fiche_7.1_inflammabilite_explosivite_rev_fev_2015_ineris_bwe_pm.pdf](#).
8. Verdin B. & Vincent R. Système électrochimique et procédé d'électrolyse de l'eau - DD17487 MR - FR.
9. Verdin B. & Vincent R. Système électrochimique d'électrolyse de l'eau comportant un assemblage membrane-électrode à portions d'électrolyse et de séparation - DD17488 MR - FR.
10. Verdin B. & Vincent R. Dispositif électrochimique comportant un capteur d'hydrogène - DD17656 MR - FR.
11. Verdin B. & Vincent R. Système électrochimique réversible comportant deux dispositifs de type PEM en configuration électrodes d'oxydation et de réduction - DD17822 MR - FR.

12. Verdin B. & Fouda-Onana F. Dispositif d'électrolyse de l'eau pour l'homogénéisation de la densité de courant – DD18310 FB – FR.

Annexe 1 : Techniques électrochimiques.

Voltampérommétrie cyclique à balayage

La voltampérommétrie cyclique à balayage est fondée sur un système à 3 électrodes : une électrode de référence de potentiel, une contre-électrode, qui permet la réalisation de la demi-réaction complémentaire, et l'électrode de travail étudiée. Elle consiste en l'application à l'électrode de travail de rampes de potentiels cycliques, entre 2 valeurs, et en la mesure du courant induit par réaction électrochimique. On trace alors la courbe $I = f(E)$, dont on donne un exemple typique du cas considéré ci-dessous.

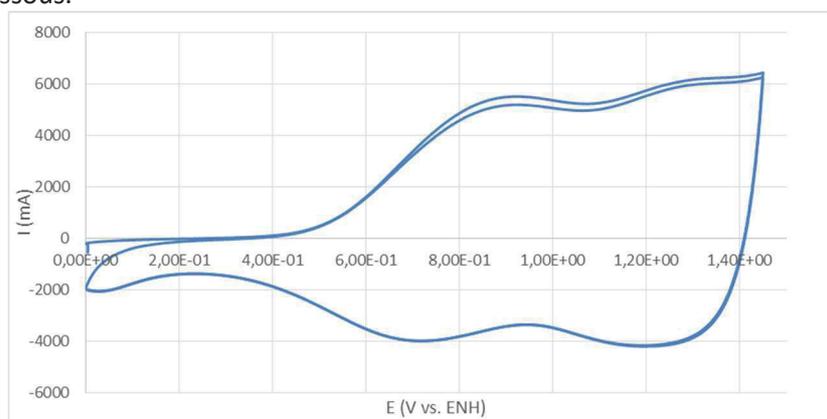
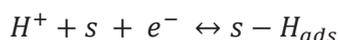
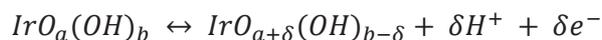


Figure 1: Voltamétrie cyclique à balayage d'une anode d'IrO₂ (~2mg/cm²), à 20mV/s.

Le mécanisme général sous-jacent est l'adsorption/désorption du proton sous l'imposition du potentiel, selon la réaction:



Avec s un site catalytique. Dans le cas présent, on peut spécifier cette réaction sur l'oxyde d'iridium, où elle implique un changement dans le degré d'oxydation du site s selon :



Lors de la montée de potentiel, le degré d'oxydation, caractérisé par les différents pics sur la Figure 1, est modifié de manière réversible et définit ainsi la zone d'activation de l'électrode avant oxydation de l'eau. A l'inverse, le catalyseur se réduit ensuite lors de la descente. De ce fait, un électron correspond à un site actif à la surface de l'oxyde, et la mesure du courant dans le circuit externe permet donc d'accéder au nombre de sites actifs.

Dans le cas de l'oxyde d'iridium, les protons sont adsorbés sur les sites catalytiques à partir de 0,35V vs. ENH, potentiel en-dessous duquel le courant mesuré est dû au comportement capacitif de la double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte, accentuée par la forte porosité, qui se charge et se décharge également.

Le courant maximal atteint varie pour un même échantillon suivant la vitesse de balayage utilisée, usuellement de 5 à 10mV/s jusqu'à 200mV/s. En intégrant la partie sous la courbe suivant la vitesse de balayage, on représente ainsi la quantité de charge échangée suivant la cinétique, qui peut se traduire par une variation d'accessibilité des sites, ou encore de porosité. Ainsi, les sites atteints

avec une très faible vitesse de balayage, assimilable à un état quasi-stationnaire, représentent la totalité des sites accessibles dans la porosité (micro pores, joints de grains, défauts,...). A l'inverse, avec une grande vitesse de balayage, seuls les sites proches de la surface géométrique sont activés, alors que ceux au fond des pores n'ont pas le temps d'accueillir un proton. La surface ainsi déterminée, appelée *extérieure*, représente donc la macroporosité de l'électrode. On peut relier les quantités de charge (ou surfaces) définies ci-avant comme charges totale, notée q_{tot} , et extérieure, notée q_{outer} (partie la plus accessible), avec la charge intérieure, notée q_{inner} (partie la moins accessible), selon la définition de Lodi *et al.*¹:

$$q_{tot} = q_{inner} + q_{outer}$$

Expérimentalement, les charges q_{tot} et q_{outer} sont obtenues en extrapolant respectivement à l'origine les graphes q^{-1} vs. $v^{1/2}$ et q vs. $v^{1/2}$; la seconde représentant la surface réellement active lors du fonctionnement en électrolyse, qui plus est à fort courant.

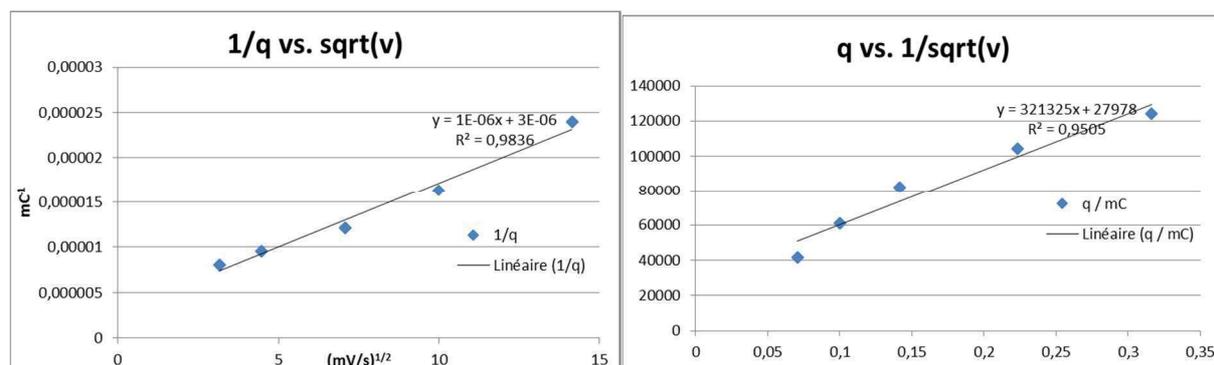


Figure 2: Graphes q vs. $1/\sqrt{v}$ et $1/q$ vs. \sqrt{v} permettant l'extraction de la charge voltampérométrique

Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La SIE, ou plus simplement impédance, permet de mesurer la réponse fréquentielle d'un système à une sollicitation, et ainsi d'avoir un aperçu de la cinétique des mécanismes y répondant. Le principe est la réponse isofréquentielle d'un système à une sollicitation en fréquence, régie par 3 règles fondamentales : la stabilité, la linéarité, et l'invariance dans le temps de la réponse. A défaut d'un de ces principes, l'état du système risque alors d'être modifié par la sollicitation elle-même, et il serait alors impossible de corrélérer la réponse mesurée à cette dernière. On considère donc qu'au voisinage (à définir) d'un point de fonctionnement, la réponse quelle qu'elle soit, peut être approchée par une droite et considérée comme localement linéaire. La superposition à une consigne stable d'un signal sinusoïdal d'amplitude adéquate et suffisamment faible, et de fréquence variable, entrainera donc une réponse elle aussi stable et isofréquence. Seule l'amplitude sera modifiée, ce qui renseignera sur la sensibilité du système à cette fréquence et donc sur le régime cinétique associé.

Concrètement, dans le cas étudié de l'électrolyse PEM, la réponse du système est la courbe de polarisation. En régime stationnaire, la linéarité est effective sur une très large gamme, et l'on peut donc se permettre des oscillations de grande amplitude, quasiment égale à +/- 100% de la consigne. En revanche, dans la zone d'activation, la sensibilité à la consigne est très grande, et il faudra dans ce cas solliciter l'AME avec des amplitudes de consigne très faibles (de l'ordre de la dizaine de mV ou mA).

¹ G. Lodi *et al.*, "Ruthenium Dioxide-Based Film Electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry* 8, no. 2 (March 1, 1978): 135–43, doi:10.1007/BF00617671.

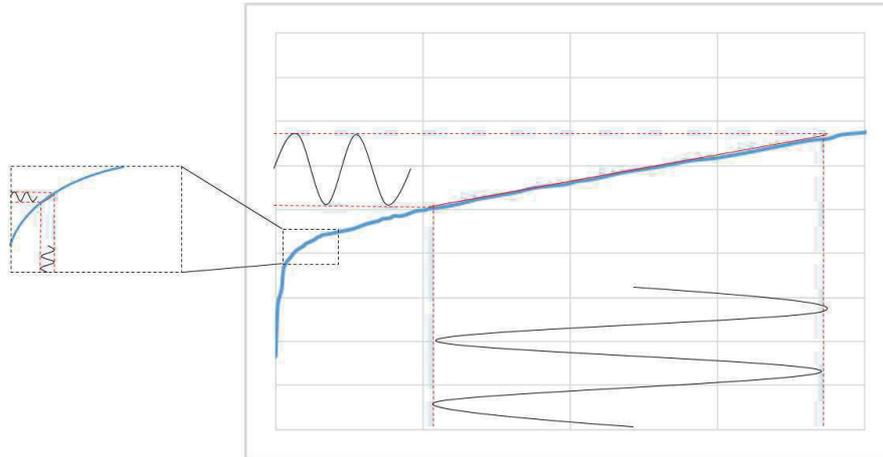


Figure 3: Linéarisation locale autour du point de fonctionnement de la mesure d'impédance.

Le signal reçu est échantillonné fréquemment pour faciliter l'interprétation. Plusieurs représentations existent suivant ce que l'on souhaite observer et mettre en avant, mais nous nous contenterons de la représentation dans le plan de Nyquist, habituel pour ce type de système. Dans celle-ci la partie imaginaire est représentée en négatif en fonction de la partie réelle de l'impédance : $-Im(Z)$ vs. $Re(Z)$, où chaque point est représentatif d'une fréquence. Un graphe classique obtenu est donné en exemple Figure 4.

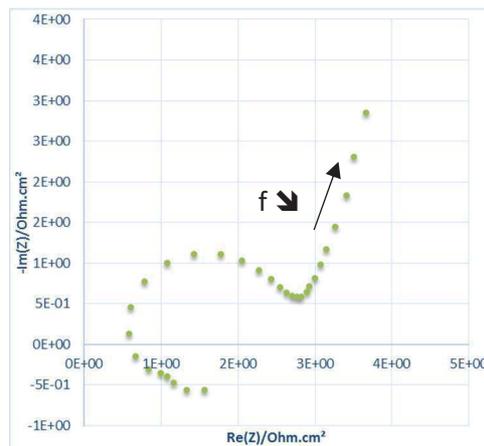


Figure 4: Exemple de graphe d'impédance d'un AME d'électrolyse PEM selon la représentation de Nyquist, à 1,3V.

A haute fréquence, le demi-cercle est représentatif du transfert de charge à la cathode (cinétique rapide). Le comportement à basse fréquence est dépendant du potentiel : avant la zone d'activation, le graphe met en avant le comportement pseudo-capacitif des électrodes par une quasi-verticale, et laisse apparaître au fur et à mesure de l'activation et en régime linéaire un second demi-cercle de plus en plus petit représentant l'activité de l'électrode anodique. Les deux arcs de cercle peuvent parfois se confondre et être indissociables ; une pente à 45° à basse fréquence représentative d'un régime diffusionnel révèle un problème de transport de matière.

Généralement, on peut approcher le graphe par l'impédance d'un circuit électrique équivalent, permettant de représenter le système. Celui-ci doit alors être justifié physiquement par des phénomènes assimilables individuellement à une partie du circuit complet. A défaut, on pourrait représenter n'importe quel graphe par un circuit équivalent avec un fit parfait, mais sans aucun sens physique.

Annexe 2 : Répertoire des utilisations d'une carte S++ ou assimilée dans la littérature.

En pile à combustible PEM

| Ref | Institut / Projet | Surface (cm ²) | Système |
|-----|--|----------------------------|--|
| 1,2 | CEA | 220 | S++ dans stack : structuration de composants, management thermique |
| 3 | NREL | 49 | Développement interne : impact irrégularités de fabrication |
| 4-6 | Fraunhofer | 49 | Multi-Channel Characterization System: effet des conditions opératoires et hétérogénéités de fabrication |
| 7,8 | DLR | 25 | Développement interne : effets d'hétérogénéités de fabrication |
| 9 | Industrial Technology Research Institute, Taiwan | 256 | S++ dans monocellule: effets d'assemblage et conditions opératoires |
| 10 | BMW Group | 43,6 | S++ dans monocellule: structuration de composants |
| 11 | University College, Intelligent Energy | 60 | S++ dans stack : |
| 12 | INJE University | 25 | S++ dans bicellule |

En électrolyse PEM

| Ref | Institut / Projet | Surface (cm ²) | Système |
|-----|------------------------|----------------------------|--|
| 13 | INSIDE | 25 | Déclinaison "électrolyse" du système DLR, pour l'alcalin, puis PEM |

1. Jabbour, L. *et al.* Feasibility of in-plane GDL structuration: Impact on current density distribution in large-area Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* **299**, 380–390 (2015).
2. Nandjou, F. *et al.* Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application. *J. Power Sources* **326**, 182–192 (2016).

3. Phillips, A., Ulsh, M., Porter, J. & Bender, G. Utilizing a Segmented Fuel Cell to Study the Effects of Electrode Coating Irregularities on PEM Fuel Cell Initial Performance. *Fuel Cells* n/a-n/a (2017). doi:10.1002/fuce.201600214
4. Gerteisen, D. *et al.* Effect of operating conditions on current density distribution and high frequency resistance in a segmented PEM fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 7736–7744 (2012).
5. Gerteisen, D. *et al.* Spatially Resolved Voltage, Current and Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements. *Fuel Cells* **11**, 339–349 (2011).
6. Dietmar Gerteisen & Nada Zamel. Heterogeneities at the cell level by modeling and experiments. (2014).
7. Schiller, G., Gülzow, E., Schulze, M., Wagner, N. & Friedrich, K. A. Analytical Investigation of Fuel Cells by Using In Situ and Ex Situ Diagnostic Methods. *Mater. Sci. Forum* **638–642**, 1125–1130 (2010).
8. M. Schulze & E. Gülzow. Locally resolved electrochemical impedance spectroscopy of PEFC single cells.
9. Chen, C.-C., Shaw, D. & Hsueh, K.-L. Optimization of the electrodes humidification temperature and clamping pressure to achieve uniform current density in a commercial-sized proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 3185–3196 (2017).
10. Herden, S., Riewald, F., Hirschfeld, J. A. & Perchthaler, M. In-plane structuring of proton exchange membrane fuel cell cathodes: Effect of ionomer equivalent weight structuring on performance and current density distribution. *J. Power Sources* **355**, 36–43 (2017).
11. Meyer, Q. *et al.* Combined current and temperature mapping in an air-cooled, open-cathode polymer electrolyte fuel cell under steady-state and dynamic conditions. *J. Power Sources* **297**, 315–322 (2015).
12. Park, K., Kim, H.-M. & Choi, K.-S. Numerical and Experimental Verification of the Polymer Electrolyte Fuel Cell Performances Enhanced by Under-Rib Convection. *Fuel Cells* **13**, 927–934 (2013).
13. I. Biswas, M. Schulze & E. Gülzow. INSIDE – In-situ Diagnostics in Water Electrolysers.

Annexe 3 : Répertoire des AME S++.

| | n° | (Informations) | Anode | | | Membrane | Cathode | | |
|----------------|----|--------------------------|------------|------------|------------|----------|------------|------------|------------|
| | | | Catalyseur | wt% Nafion | Chargement | | Catalyseur | wt% Nafion | Chargement |
| AME standards | 1 | | IrO2 | 10 | | N117 | 47,3% Pt/C | 26,23% | |
| | 2 | | IrO2 | 10 | 3,32 | N117 | 47,3% Pt/C | 26,23% | |
| | 3 | | IrO2 | | | N117 | 47,3% Pt/C | | |
| | 4 | | IrO2 | 10 | | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | |
| | 5 | | IrO2 | 10 | | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | |
| | 6 | | IrO2 | 10 | | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | |
| | 7 | | IrO2 | 10 | | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | |
| | 8 | | IrO2 | 10 | | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | |
| | 9 | | IrO2 | 10 | 1,16 | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | 0,067 |
| | 10 | | IrO2 | 10 | 0,87 | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | 0,045 |
| | 11 | | IrO2 | 10 | 0,87 | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | 0,045 |
| | 12 | | IrO2 | 10 | 0,665 | N117 | 47,3% Pt/C | 30,65% | 0,044 |
| | 13 | | IrO2 | 10 | 1,098 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,45 |
| | 14 | | IrO2 | 10 | 1,14 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,094 |
| | 15 | | IrO2 | 10 | 2,27 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,65 |
| | 16 | | IrO2 | 10 | | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,6 |
| AME structurés | 17 | Structuration membrane | IrO2 | 10 | 2 | 3*N212 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,4 |
| | 18 | Structuration membrane | IrO2 | 10 | 2 | 3*N212 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,6 |
| | 19 | Structuration membrane | IrO2 | 10 | 2,5 | 3*N212 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,6 |
| | 20 | Structuration membrane | IrO2 | 10 | 1,86 | 2*N212 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,76 |
| | 21 | Structuration membrane | IrO2 | 10 | 2,35 | 2*N212 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,88 |
| | 22 | Structuration membrane | IrO2 | 10 | 1,92 | 2*N212 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,87 |
| | 23 | Structuration catalyseur | IrO2 | 10 | 2,05 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,91 |
| | 24 | Structuration catalyseur | IrO2 | 10 | 1,79 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,9 |
| | 25 | Catalyseur innovant | IrO2 + Ti | 10 | <0,5 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 0,85 |
| | 26 | Catalyseur innovant | IrO2 + Ti | 10 | <0,5 | N117 | 46,5% Pt/C | 26,82% | 1,04 |

Annexe 4 : Fonctionnement détaillé de la carte Current Scan Shunt S++.

Généralités

La carte électronique segmentée fabriquée par la société S++ Simulation Services (www.spluplus.com) est de type Current Scan Shunt, dont le principe est détaillé ci-après. L'entreprise commercialise 3 techniques de mesures, selon le niveau d'exigence et de complexité de l'application. Basiquement, le procédé employé dans notre cas consiste à mesurer une différence de potentiel très petite à travers une résistance calibrée elle aussi très faible. C'est la technique à la structure interne la plus simple, donc propice à une production en série. Son application est telle qu'une simple connexion USB à un PC suffit pour son utilisation.

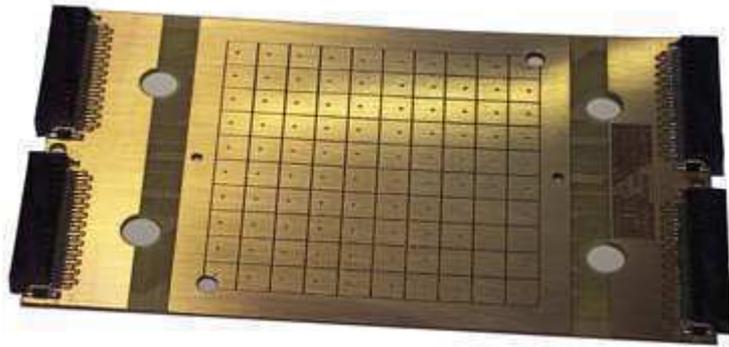


Figure 1: Sensor plate of type current scan shunt for a 50cm² cell

La carte de mesure a une épaisseur de 0,7μm. Elle peut être laminée avec un matériau plus épais où l'on peut usiner les vias de liaison, des trous, des canaux, ... (typiquement du PCB). Ainsi, selon les souhaits du client, il est possible d'usiner directement un flow field sur la carte, ou de placer directement une GDL à sa surface.

La figure suivante montre les données mesurées et représentées telles quelles par le logiciel.

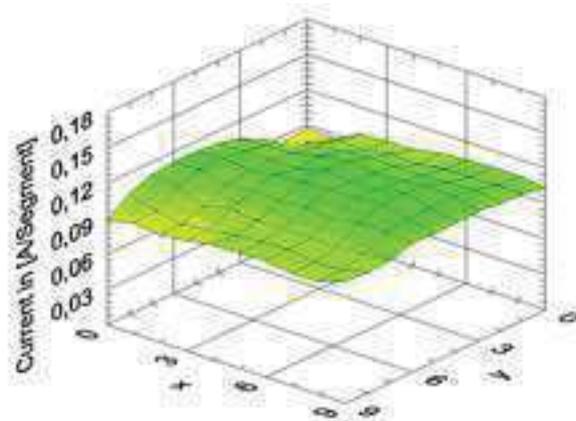


Figure 2: Représentation des données par le logiciel.

Principe de mesure

La carte utilise une résistance ohmique de shunt ultra-faible pour la mesure du courant. 2 designs différents sont produits.

Le premier est fait d'un matériau à très faible coefficient de température. Dans ce cas, la mesure est indépendante de la température et aucune calibration n'est nécessaire. C'est un moyen facile et efficace de mesure. La figure suivante montre quelques résistances internes durant la production.



Figure 3: Résistances Internes de la carte current scan shunt.

Le second design est produit à partir de couches de cuivre spéciales. En raison de son fort coefficient de température, une compensation est requise pendant la mesure.

La technologie Current Scan Shunt est produite en licence par le DLR (Centre Aérospatial Allemand).

Pour les deux designs, les signaux issus des résistances de shunt sont connectés à un multiplexeur qui échange automatiquement les données à un amplificateur puis à un convertisseur Analogique-Numérique. Ceci est présenté sur la figure suivante.

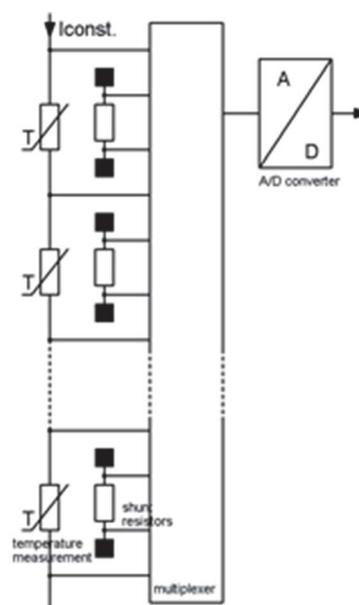


Figure 4: Principe de mesure de la carte current scan shunt.

La résolution est limitée en raison de la complexité. Celle-ci croît quadratiquement avec le nombre de lignes et de colonnes du design, pour une segmentation rectangulaire basique comme montre sur la Figure 1. Pour chaque segment de mesure, 2 fils sont nécessaires. Ainsi, pour un carré de côté n , $2n^2$ fils sont nécessaires. C'est donc une technologie à adopter si suffisamment de place est disponible, ou si une faible résolution est suffisante (comme dans notre cas). Pour une résolution plus fine sur des grandes surfaces, la technique Current Scan Lin est préférable, qui est basée sur un autre principe de mesure et dont la complexité est linéaire.

Réalisation

Des produits standards sont disponibles, uniquement selon un design rectangulaire 25 cm² ou 50cm², pour pile à combustible.

Par ailleurs, la société réalise tout type de design sur mesure, comme en témoigne le produit utilisé dans cette étude. La seule restriction concerne le nombre de segments réalisables dans l'espace disponible pour le câblage interne. A défaut il sera possible d'utiliser une autre technique. La taille maximale de la carte n'est pas limitée et dépend seulement de processabilité technique.

Specifications

| | |
|---|---|
| general data | |
| current measurement range | a wide range is possible |
| | |
| measurement time for current | depends on the amount of measurement cells and evaluation electronic |
| position of measurement | at an arbitrary position in a stack up to 60V (higher optional) or single cells |
| | |
| sensor plate | |
| segments | gold plated |
| size of measurement cell | depends on the design |
| thickness | 0.7mm |
| maximum operating temperature of sensor plate | 100°C |
| | |
| electronic | |

| | |
|-----------------------|---|
| analog switches | 40 per board, can be cascaded |
| interface | USB-Interface |
| power supply | over USB |
| operating environment | 0-40°C, humidity: no condensation |
| software | user interface and device drivers for Windows 2000 and Windows XP |

Contribution Scientifique

Publications scientifiques

- [1] Verdin B., Fouda-Onana F., Serre G., Germe S., Jacques P-A., and Millet P., "Operando Current Mapping on PEM Water Electrolysis Cells. Influence of Mechanical stress," *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 25848-25859 (2017).
- [2] Verdin B., Fouda-Onana F., Germe S., and Millet P., "Current mapping enhancing differentiated ageing in large PEMWE cells," To be submitted.

Conférences

- [1] Verdin B., Fouda-Onana F., and Millet P., "Current Distribution in Large-Surface Area PEM Electrolysis Cells," presented at the 20th ISE Topical Meeting, Buenos Aires, Argentina, March 19th-22nd.
- [2] Verdin B., Moussabbir A., Bounoua H., and Millet P., "Distribution of current lines in catalytic layers of PEM Water Electrolyzers," presented at the 68th ISE Annual Meeting, Providence, USA, 2017.

Brevets

- [1] Verdin B. and Vincent R., "Système électrochimique et procédé d'électrolyse de l'eau," DD17487 MR-FR.
- [2] Verdin B. and Vincent R., "Système électrochimique d'électrolyse de l'eau comportant un assemblage membrane-électrode à portions d'électrolyse et de séparation," DD17488 MR-FR.
- [3] Verdin B. and Vincent R., "Dispositif électrochimique comportant un capteur d'hydrogène," DD17656 MR-FR.
- [4] Verdin B. and Vincent R., "Système électrochimique réversible comportant deux dispositifs de type PEM en configuration électrodes d'oxydation et de réduction," DD17822 MR-FR.
- [5] Verdin B. and Fouda-Onana F., "Dispositif d'électrolyse de l'eau pour l'homogénéisation de la densité de courant", DD 18310 FB-FR.

Titre : Etude d'électrodes grande surface d'électrolyseurs PEM: inhomogénéités de fonctionnement et intégration de catalyseurs innovants.

Mots clés : Electrolyse PEM ; Distribution de courant ; Hétérogénéités ; Cartographie

Résumé : La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau PEM prendra une place importante dans le paysage énergétique pour le stockage des EnR. Le changement d'échelle ne peut s'envisager que par une augmentation significative de la puissance nominale, passant essentiellement par l'accroissement de leur taille et de la densité de courant. Dans ces conditions, un fonctionnement optimal et une durée de vie suffisante ne pourront être obtenus que par l'homogénéisation de la répartition du courant à la surface des électrodes. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé pour la première fois un outil de cartographie des distributions de courant et de température à la surface d'AME grande surface, issus d'un design industriel. Une carte de mesure S++[®] conçue sur mesure et adaptée à l'utilisation envisagée a été intégrée à une monocellule PEM de 250cm². Une caractérisation électro-mécanique de la cellule a mis en évidence le lien existant entre le champ de forces de compression mécanique et de la densité de courant. Nous montrons qu'une compression mécanique optimale n'est pas suffisante pour homogénéiser la distribution de courant : le design de cellule, et plus particulièrement la distribution des fluides, joue un rôle majeur dans l'inhomogénéité de la distribution de courant, récurrente entre le centre et la périphérie de la cellule. Nous soulignons la concentration des lignes de courant vers le centre de l'AME lors de tests dynamiques, conséquence d'un vieillissement spatialement différencié. Nous avons également développé une structure d'électrode permettant de ré-homogénéiser globalement la distribution de courant, ce qui permet un meilleur maintien des performances dans le temps. Nous avons également développé un modèle numérique de la couche catalytique permettant de mieux comprendre la répartition des lignes de courant en fonction des caractéristiques géométriques des collecteurs poreux. Nous mettons en lumière le rôle majeur des surtensions dans le pouvoir répartiteur de la couche active, qui est particulièrement faible côté cathodique. Nous préconisons de densifier la couche catalytique pour une meilleure répartition du courant et pour limiter les différenciations locales de vieillissement. L'ensemble des observations en mono cellule a été confirmé par des essais sur un stack commercial.

Title : Study of large surface area PEM WE electrodes: homogeneity of current distribution and innovative catalysts integration

Keywords : PEM Electrolysis; Current distribution; Heterogeneities ; Mapping

Abstract : Hydrogen production from PEM water electrolysis will take a great place in the energy landscape for RES storage. This scale shift requires a significant increase of the nominal power, and therefore an increase in size and a gain in the current density. Optimal operation (in terms of efficiency and lifetime) can be obtained only if the distribution of current lines over the electrode surface is adequately homogeneous. In this thesis, we have used for the first time a specific tool for the in-situ mapping of current and temperature in a large surface area PEM single cell. A customized S++[®] measuring plate, adapted to our application, has been implemented in a 250cm² PEM single cell. Electromechanical characterization of the cell has put into evidence the link between the field of clamping force and the local current density. We have shown that an optimal mechanical compression is not sufficient to homogenize current distribution. We have demonstrated that the cell design, in particular the fluid distribution, plays a major role in current distribution inhomogeneities, which recurrently form between the center and the periphery of the cell. We have also shown that during dynamic operation, current lines tend to concentrate at the center of the cell, as a consequence of spatially differentiated ageing. We have developed an electrode structure that facilitates the global re-homogenization of current lines and additionally shows an increased durability. In parallel, we have developed a numerical model to calculate the distribution of current lines within the thickness of catalytic layers as a function of the geometry of the PTL. We have found that overvoltages play a major role in current distribution, and that the cathode is prone to more heterogeneities. We propose to densify the catalyst layers for a better current repartition and a lesser differentiated ageing. Key findings from single cell tests have been confirmed on a commercial stack.

