



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances des électrolyseurs de type PEM basse pression : approche numérique, analytique et expérimentale

Farid Aubras

► **To cite this version:**

Farid Aubras. Contribution à l'étude de l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances des électrolyseurs de type PEM basse pression : approche numérique, analytique et expérimentale. Physique [physics]. Université de la Réunion, 2018. Français. NNT : 2018LARE0011 . tel-01940156

HAL Id: tel-01940156

<https://theses.hal.science/tel-01940156>

Submitted on 30 Nov 2018

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ DE LA REUNION**
spécialité

Energétique et Génie des procédés

École doctorale de Science Technologie et Santé de L'Université de La Réunion

Présentée par

Farid AUBRAS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LA REUNION

**Contribution à l'étude de l'influence des régimes bi-phasiques sur
les performances des électrolyseurs de type PEM basse pression :
Approche numérique, analytique et expérimentale**

Dirigée par Pr Brigitte GRONDIN-PEREZ
Co-encadrée par Dr Amangoua Jean-Jacques KADJO
et Dr Jonathan DESEURE

soutenance réalisée le 27 avril 2018

devant le jury composé de :

F. LAPICQUE	Directeur de recherche CNRS, LSGC Nancy	Rapporteur
P. MANDIN	Professeur, IRDL UMR CNRS 6027 Lorient	Rapporteur
J-P. CHABRIAT	Professeur, LE2P La Réunion	Examinateur
B. GRONDIN-PEREZ	Professeur, LE2P La Réunion	Examinatrice
J. DESEURE	Maitre de conférence, LEPMI Grenoble	Examinateur
A. J-J. KADJO	Maitre de conférence, LE2P La Réunion	Examinateur
V. LEVY	Ingénieur, EDF Réunion	Invité
Y. GIGAN	Ingénieur, Sidélec Réunion	Invité

Remerciements

Ces 3 ans et 5 mois de thèse ont été parfois difficiles. Bon nombre de doctorants le diront : l'écriture des remerciements est l'étape la plus plaisante de la rédaction d'un manuscrit.

En tout premier lieu, je souhaite remercier chaleureusement le Pr Jean Pierre CHABRIAT de m'avoir donné la possibilité d'effectuer cette thèse au sein du LE2P. Cette perspective m'a permis de contribuer à une thématique centrale pour l'avenir de mon île.

Je remercie le Pr Francois LAPICQUES et le Pr Phillippe MANDIN d'avoir accepté d'être les rapporteurs et de juger ces travaux de thèse.

Je remercie les invités Yves GIGAN et Vincent LEVY d'avoir participé en tant qu'invités à ce jury de thèse.

Je remercie ma directrice de thèse le Pr Brigitte GRONDIN-PEREZ pour son expérience, son calme et son appui lors des moments clefs de la thèse tels que les séjours en laboratoire et les conférences internationales.

Je remercie le Dr Jean Jacques KADJO qui m'a grandement accompagné dans cette thèse. De la prise en main de la problématique, à la publication, aux participations au congrès et à la rédaction de thèse, sa sérénité m'a permis d'aborder l'ensemble de ces étapes paisiblement. Son esprit scientifique critique a toujours mené à de riches échanges.

Je remercie le Pr Miloud BESSAFI d'avoir intensément contribué aux travaux de modélisation analytique. Son analyse mathématique et sa grande expérience scientifique ont été un atout majeur dans ces travaux de thèse. Chaque discussion fut riche et enrichissante.

Je remercie le Dr HDR Jonathan DESEURE qui m'a permis de croire en mes idées et mes intuitions. Sa connaissance scientifique a grandement contribué à la conceptualisation des démarches mises en œuvre dans cette thèse. Humainement, les séjours grenoblois ont toujours été un réel plaisir.

Je remercie le Dr Michel BENNE et Dr Cedric DAMOUR pour leurs conseils et les discussions autour de la science du diagnostic.

Je remercie toute l'équipe du LEPMI, François, Maud, le Dr Olivier ROCHE, pour la fabuleuse ambiance du LEPMI. Merci à Jonathan SCHILLING pour les

longues discussions autour de la musique, de la danse, du jazz et de la nourriture et merci aussi de m'avoir permis de rencontrer bon nombre de Grenoblois. Les sessions de jams sont éternellement gravées dans ma mémoire.

Je remercie les doctorants et docteurs du LE2P et autres, Max, Carole, Li, Li peng, Fabrice, Thomas, Chao, Coralie, Jonathan, Etienne, Litchi, Christophe, Sebastien, Yannick, Jessye, Clement, Aurore, Brice, Alicia et spécialement Pauline ma fidèle amie qui a su me supporter pendant 3 ans et 5 mois de thèse. Je leur souhaite réussite et épanouissement dans cette difficile, mais très enrichissante entreprise qu'est le doctorat.

Je remercie Jude MASAJAN, Dr Ishanka DEDIGAMA et le Pr Dan BRET de m'avoir permis d'effectuer le voyage londonien qui fut un extremum scientifique de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr DIEUDONNE pour son expérience, son caractère visionnaire et de son engagement.

Je remercie mes frères et soeurs Olivia, Mathieu, Mallin, Alek, Fredo, Didier, Pierre, Kevin, Mathieu Hoareau, Polo, Anthony, Nani et Jonathan pour leurs engagements, leurs personnalités, leurs sens critiques et leurs humours. J'ai pu trouver en vous une famille et j'ai pu découvrir le sens du mot amitié. Sans vous, cette thèse n'aurait pu se faire, j'ai pu croire et j'ai pu oser.

Je remercie ma famille, ma mère, ma soeur, ma tatie Yvette, mon cousin Morin et cela malgré tout. J'exprime ma gratitude à ma courageuse petite soeur Shakira.

Je remercie chaleureusement Jimmy JULIENNE, Wilson CLAIN et Loïc JOSEPHINE d'avoir toujours été là dans les moments difficiles. Vous avez été les piliers dont j'ai toujours eu besoin.

Une grosse pensée aux familles AUBRAS, JULIENNE, TAVERNIER, CLAIN DAIN, BORYSTHENE et RAMSAMY.

Je remercie mes trois petits enfants adorés, Cheyenne soleil, Inaya, et Matheo d'exister.

Je remercie le maloya, la jazz, l'afro-beat, le moringue, la copeira, la musique et l'art d'exister. Le son des tambours de l'association Fowar, de l'association LESPRI et de l'école BATAY COK résonne chaque jour dans ma tête et a contribué à ma stabilité interne. Que l'art vive à jamais!!!

Je remercie mon petit péi La Réunion. Mon île a été et sera pour toujours ma principale source de motivation. Merci à la culture créole, son peuple, sa langue, sa religion, son histoire et mes ancêtres esclaves et engagés.

Je remercie ma très chère Julie LEBEAU pour avoir été là dans les meilleurs moments, mais aussi comme dans les plus difficiles. Je te remercie de ton calme, mais aussi d'avoir supporté mes sauts d'humeur.

Je remercie toutes ces personnes dont les noms n'apparaissent pas dans les publications, mais qui contribuent fortement à l'avancée de la recherche, Maria,

Jessica Kelly, Patrick, Ludovic et Christian .

Je remercie tous les problèmes sentimentaux, matériels et physiques que j'ai pu avoir pendant cette thèse. La vie n'est pas un long fleuve tranquille et c'est en ça qu'un homme peut juger de sa résilience.

Je dédicace cette thèse à Mémé Suzanne et à Matante Julia, parties trop tôt

*Chaque génération doit dans une relative opacité, découvrir sa mission, la remplir
ou la trahir. Frantz FANON*

Résumé

Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons basse pression (E-PEMs) apparaissent comme une solution efficace et durable pour la production d'hydrogène. Cette technologie pourrait permettre de pallier l'intermittence des énergies renouvelables (notamment solaire et éolien) en convertissant l'énergie électrique produite en énergie chimique (hydrogène H_2). Durant ces travaux de thèse, trois aspects ont été développés : une approche analytique, une approche numérique, ainsi qu'une approche expérimentale. Ces trois approches ont permis de comprendre l'influence du mélange bi-phasique eau/oxygène à l'anode du système sur les performances électrochimiques des E-PEMs ainsi que de déterminer les paramètres opérationnels et intrinsèques qui impactent les performances des E-PEMs.

À propos de l'approche expérimentale, des mesures d'impédance électrochimique ainsi que des courbes de polarisation ont été réalisées sur deux différentes cellules d'électrolyseurs de type PEM basse pression (la cellule ITW Power de l'Electrochemical innovation Lab (UCL) et la cellule réversible Q-URFC du Laboratoire d'Énergétique, d'Électronique et Procédés (LE2P)).

À propos de la modélisation numérique, le modèle expérimental conjugue une approche multi échelle macroscopique 2D et mesoscopique 1D. Ce modèle prend en compte le transfert de matière, le transfert de chaleur, les réactions électrochimiques anodique et cathodique et le transfert de charges présents dans le coeur des E-PEMs. D'un point de vue mesoscopique, une attention particulière a été portée sur l'influence des régimes bi-phasiques anodiques (régime de bulles coalescées (BC régime) et régime de bulles non coalescées (NCB régime)) sur le transfert de matière à l'anode et sur l'humidification de la membrane. Ces travaux démontrent et confirment l'hypothèse que la transition du NCB régime vers le CB régime augmente le transfert de matière anodique, diminue la résistance ohmique de la membrane et améliore l'efficacité des E-PEMs.

À propos du modèle analytique, l'étude analytique explore une approche adimensionnelle de l'assemblage membrane électrodes (AME) en régime stationnaire et isotherme. A l'échelle locale, en 1D, les équations prises en compte sont la conservation du courant dans l'AME, les réactions électrochimiques au sein des couches actives et le transfert de matière à travers la membrane. La résolution a permis d'obtenir des expressions analytiques des surtensions aux électrodes, de la chute ohmique et de la teneur en eau dans la membrane. L'approche adimensionnelle a permis de quantifier analytiquement les sources d'irréversibilités (chute ohmique, surtensions d'activations anodique et cathodique, et de la surtension induite par le bouchonnement des canaux anodiques) respectivement pour les faibles densités de courant, les moyennes densités de courant et les hautes densités de courant. En outre, ce modèle analytique peut être implémenté dans une boucle de contrôle

commande.

Ces travaux de thèse proposent une contribution à la compréhension du fonctionnement des E-PEMs basse pression en général, et en particulier de l'impact des régimes bi-phasiques sur leurs performances électro-chimiques

Mots clefs

Électrolyseur de type PEM basse pression, Modélisation électrochimique, Modèle multi échelle, Modèle analytique, Transfert de matière et de chaleur, Bilan de charges, Régimes bi-phasiques.

Abstract

Based on proton conduction of polymeric electrolyte membrane (PEM) technology, the water electrolysis (PEMWE) offers an interesting solution for efficiency hydrogen production. During the electrolysis process of water in PEMWE, the anodic side is the place where the water is splitting into oxygen, protons and electrons. The aim of this study is to recognize the link between two-phase flows (anode side) and cell performance under low pressure conditions. We have developed three approaches : the analytical approach and the numerical approach validated by the experimental data.

For the numerical model, we have developed a two-dimensional stationary PEMWE model that takes into account electro-chemical reaction, mass transfer (bubbly flow), heat transfer and charges balance through the Membrane Electrodes Assembly (MEA). In order to take into account the changing electrical behavior, our model combines two scales of descriptions : at microscale within anodic active layer and MEA scale. The water management at both scales is strongly linked to the slug flow regime or the bubbly flow regime. Therefore, water content close to active surface areas depends on two-phase flow regimes. Our simulation results demonstrate that the transition from bubble to slug flow in the channel is associated with improvement in mass transport, a reduction of the ohmic resistance and an enhancement of the PEMWE efficiency.

Regarding the analytical model, we have developed a one-dimensional stationary isothermal PEMWE model that takes into account electro-chemical reaction, mass transfer and charges balance through the Membrane Electrodes Assembly (MEA). The analytical approach permit to obtain mathematical solution of the activation overpotential, the ohmic losses and the bubbles overpotential respectively for the low current density, the middle current density and the high current density. This approach quantify the total overpotential of the cell, function of the operational and intrinsic numbers. In terms of perspective, the analytical model could be used for the diagnostic of the electrolyzer PEM.

This work contributes to the physical comprehension of the electrolyser low pressure, low temperature.

Keywords

PEM electrolyser, Electrochemical model, Multiscale modelling, Heat and mass transfer, Two-phase flow, Analytical modelling.

Liste des symboles

Lettres latines

a_{H_2O}	Activité de l'eau	–
C_α	Coefficient de dispersion des bulles d'oxygène	$m^2.s^{-1}$
$C_{H_2O,sat}$	Concentration de l'eau de saturation	$mol.m^{-3}$
C_{H_2O}	Concentration de l'eau	$mol.m^{-3}$
C_p	Chaleur massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D_λ	Coefficient de diffusion de la teneur en eau	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,j}$	Coefficient de diffusion binaire des espèces i et j	$m^2.s^{-1}$
E_m	Épaisseur de la membrane	m
E_{rev}	Potentiel réversible	V
EA	Energie d'activation des électrodes	J
F	Constante de faraday	$C.mol^{-1}$
G	Energie libre de Gibbs	$J.mol^{-1}$
H	Enthalpie	$J.mol^{-1}$
i	Densité de courant	$A.m^{-2}$
i_0	Densité de courant d'échange	$A.m^{-2}$
i_f	Densité de courant locale	$A.m^{-3}$
J_0	Densité de courant d'opération	$A.m^{-2}$
K	Perméabilité	m^2
k	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$Kg.mol^{-1}$

N	Densité de flux molaire	$mol.m^{-2}.s$
P_{sat}	Pression de saturation	Pa
Q	Débit	$m^3.s^{-1}$
R	Constante des gaz parfait	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
s	Terme source surfacique	$W.m^{-2}$
S_i	Entropie	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S_m	Terme source volumique à la membrane	$W.m^{-3}$
T	Température	K
u	Vitesse	$m.s^{-1}$
V	Volume	m^3
x_i	Fraction massique	—
y_i	Fraction molaire	—

Lettres Grecs

α	Coefficient de transfert de charges	—
α_g	Taux de vide gazeux	—
ϵ	Porosité	—
η	Surtension	V
γ_a	Coefficient de rugosité	—
λ	Teneur en eau	—
μ	Viscosité dynamique	$m^2.s^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ^{H^+}	Conductivité protonique	$S.m^{-1}$
τ	Coefficient de transfert électro-osmotique	—

Indices

0	Condition atmosphérique standard
a	Anode
act	Couche catalytique
avg	Valeur moyenne

<i>c</i>	Cathode
<i>CB</i>	Bulles coaléscées
<i>eff</i>	Efficace
<i>el</i>	Electrolyseur
<i>g</i>	Gaz
<i>H₂</i>	Hydrogène
<i>H₂O</i>	Eau
<i>in</i>	Entrée
<i>l</i>	Phase liquide
<i>m</i>	Membrane
<i>NCB</i>	Bulles non coaléscées
<i>O₂</i>	Oxygène
<i>out</i>	Sortie
<i>pm</i>	Couche de diffusion
<i>ref</i>	Valeur de référence
<i>sat</i>	Saturation
<i>Ti</i>	Titane

Nombres adimensionels

β	Nombre opérationnel	$\frac{J_0 \delta_{a,c,m} F}{RT \sigma_{H^+,a,c,m}^{eff}}$
γ_m	Pseudo module de Thiel	$\frac{D \lambda \rho_{dry} F}{EW J_0 \tau_0 \delta_m}$
ω	Pseudo nombre de Wagner	$\frac{F \gamma i_{0,a,c} \delta_{a,c}}{RT_{a,c} \sigma_{H^+,a,c}^{eff}}$

Table des figures

1	Bilan énergétique de l'île de la Réunion de 2016 [78]	21
2	Bilans énergétiques de l'île de la Réunion de 2014 (à droite) [76] et de 2015 (à gauche) [77]	22
3	Cirque de Mafate sur l'île de la Réunion [1]	22
4	Représentation schématique du projet SAGES	23
I.1	Représentation schématique d'un E-PEM	28
I.2	Représentation schématique d'un électrolyseur PEM	29
I.3	Structure de la membrane Nafion	30
I.4	Représentation du point triple de la couche catalytique	32
I.5	Structure de la couche de diffusion en Titane [56]	33
I.6	Géométries de canaux de distribution,(a) (serpentin single), de type double (b) (dual) ou de type parallèle (c) (parallel)	34
I.7	Saut de pression anodique et courbe de polarisation pour différentes géométries de canaux [58]	35
I.8	Couplage multi-physiques des E-PEMs	36
I.9	Évolution de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'activité en eau [142]	42
I.10	régimes de bulle : (a) Bubbly flow, (b) Slug flow	44
I.11	Cartographie et représentation des régimes bi-phasiques [90]	45
I.12	Courbes de polarisation obtenues à pression atmosphérique, à température ambiante pour différents debits d'eau en entrée [28]	52
I.13	Régime bi-phasique dans les canaux distribution anodique[28]	53
I.14	Pourcentage de publication traitant des électrolyseurs PEM et de leurs modélisations (source : ISI web of knowledge) [20]	55
II.1	Représentation schématique de la cellule réversible [132]	63
II.2	Représentation numérique de la cellule réversible	64
II.3	Banc de test du LE2P	66
II.4	Resistance chauffante	66
II.5	Banc de test de l'UCL	67

II.6	Courbes de polarisations théoriques d'un électrolyseur PEM basse pression	69
II.7	Spectre d'impédance electrochimique type et son circuit électrique analogue	70
II.8	Courbes de polarisations expérimentales à pression atmosphérique pour - $T_{el} = 313.15$ K, - - $T_{el} = 333.15$ K, • $T_{el} = 343.15$ K	72
II.9	Courbe de polarisation avec l'échelle logarithmique à pression atmosphérique et température ambiante	73
II.10	Courbe de polarisation expérimentale à $T_{el} = 298.15$ K, pression atmosphérique et $Q_{in} = 50$ ml/min	75
II.11	Courbes de polarisations expérimentales, - $T_{el} = 313.15$ K, • $T_{el} = 333.15$ K, - - $T_{el} = 343.15$ K, à pression atmosphérique	76
II.12	Courbes de polarisations expérimentales, - $Q_{in} = 50$ ml/min , • $Q_{in} = 60$ ml/min, - - $Q_{in} = 200$ ml/min à pression atmosphérique et température ambiante	77
II.13	Courbes de polarisations expérimentales, - $Q_{in} = 50$ ml/min , • $Q_{in} = 60$ ml/min, - - $Q_{in} = 200$ ml/min à pression atmosphérique et température ambiante avec la densité de courant à l'échelle logarithmique	78
II.14	Courbes de polarisations expérimentales, - $Q_{in} = 50$ ml/min , • $Q_{in} = 60$ ml/min, - - $Q_{in} = 200$ ml/min à pression atmosphérique et température ambiante	79
II.15	Mesures EIS pour différentes densités de courant ▲ $i=0.016$ A/cm ² , • $i=0.06$ A/cm ² , ■ $i=0.075$ A/cm ² à pression atmosphérique et température ambiante	80
II.16	Mesures EIS pour différentes densités de courant • $i=0.25$ A/cm ² , ■ $i=0.18$ A/cm ² à pression atmosphérique et température ambiante	81
II.17	Mesures EIS pour différentes densités de courant ■ $i=0.5$ A/cm ² , ▲ $i=1$ A/cm ² , ▲ $i=1.25$ A/cm ² , ◆ $i=1.5$ A/cm ² , ▲ $i=1.75$ A/cm ² à pression atmosphérique et température ambiante	82
II.18	Mesures d'impédance rapportées par <i>Wagner et al</i> [139]	84
II.19	AME endommagée lors de la phase expérimentale	85
II.20	Oxydation de la plaque collectrice de courant anodique	85
III.1	Représentation du cœur d'électrolyseur PEM	90
III.2	Représentation schématique d'un élément du cœur d'électrolyseur PEM	91
III.3	Tension réversible en fonction de la température nominale de fonctionnement à pression atmosphérique	93

III.4	Modèles de conductivité protonique de Springer [130][-] et Neubrand [67][-] d'une membrane Nafion 117 fonction de la température (b) et de son état d'hydratation (a)	96
III.5	Flux de chaleur à l'AME	97
III.6	Concentration des produits et des réactifs à L'AME	99
III.7	Représentation schématique 1D de la couche catalytique, de la couche de diffusion et la membrane à la partie anodique	103
III.8	Représentation de la répartition des bulles le long de la couche de diffusion pour le NCB régime.	105
III.9	Représentation de la répartition des bulles le long de la couche de diffusion pour le CB régime.	109
III.10	Representation du couplage des différentes physiques aux échelles locales et macroscopiques au coeur de l'électrolyseur PEM	111
III.11	Étude de sensibilité au maillage de la structure 2D	112
III.12	Courbes de polarisation numérique [-] et expérimentale [28] [-] à température ambiante et pression atmosphérique	113
III.13	Courbes de polarisation numérique [-] et expérimentale [-] avec la densité de courant à l'échelle logarithmique à température ambiante et pression atmosphérique	114
III.14	Comparaison de la résistance interne expérimentale obtenue par EIS [28][•] et simulée [•]	115
III.15	Évolution de la teneur en eau moyenne à la membrane simulée durant le procédé électrochimique à pression atmosphérique et température ambiante	116
III.16	Courbes de polarisation numérique [-] et expérimentale [28] [-] à pression atmosphérique et température ambiante	117
III.17	Courbe de polarisation simulée pour différentes densités de courant de transition, $i_{trans} = 0.15 A/cm^2$ [•], $i_{trans} = 0.11 A/cm^2$ [-], $i_{trans} = 0.08 A/cm^2$ [-]	119
III.18	Courbes de polarisation numérique pour différentes températures de fonctionnement, $T_{el} = 298.15$ [-], $T_{el} = 328.25K$ [-], $T_{el} = 358.15 A/cm^2$ [•]	120
III.19	Comparaison entre le taux de vide moyen à la couche de diffusion anodique [-] et le taux de vide moyen à la sortie de la couche de diffusion [-] pour différents coefficients de dispersion , $D_\lambda = 6.66.10^{-6} m^2/s$ (a), $D_\lambda = 1.18.10^{-6} m^2/s$ (b), $D_\lambda = 6.66.10^{-7} m^2/s$ (c), à pression atmosphérique et température ambiante	122

III.20	Distribution du taux de vide le long de l'AME pour différents coefficients de dispersion, $D_\alpha = 6.66.10^{-7} m^2/s$ [-], $D_\alpha = 1.332.10^{-6} m^2/s$ [•], $D_\alpha = 1.998.10^{-6} m^2/s$ [- -], $D_\alpha = 2.664.10^{-6} m^2/s$ [-•-] à pression atmosphérique et température ambiante	123
III.21	Distribution de la teneur en eau dans la profondeur de l'AME pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.005 A.cm^{-2}$ [-], $J_0 = 0.105 A.cm^{-2}$ [•], $J_0 = 0.155 A.cm^{-2}$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante	124
III.22	Distribution de la teneur en eau dans la profondeur de la couche de catalytique pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.005 A/cm^2$ [-], $J_0 = 0.105 A/cm^2$ [•], $J_0 = 0.155 A/cm^2$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante	125
III.23	Teneur en eau moyenne à la membrane pour différents coefficients de diffusion, $D_{\lambda_m} = 2.67.10^{-10} m^2/s$ [-], $D_{\lambda_m} = 2.99.10^{-10} m^2/s$ [•], $D_{\lambda_m} = 3.3.10^{-10} m^2/s$ [- -]	126
III.24	Distribution de la teneur en eau dans l'épaisseur de la couche catalytique anodique-membrane pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.16 A/cm^2$ [-], $J_0 = 0.25 A/cm^2$ [•], $J_0 = 0.5 A/cm^2$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante	127
III.25	Distribution de la teneur en eau dans la profondeur de la couche catalytique pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.16 A/cm^2$ [-], $J_0 = 0.25 A/cm^2$ [•], $J_0 = 0.5 A/cm^2$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante	128
III.26	Teneur en eau moyenne à la membrane pour différents coefficients de diffusion, $D_{\lambda_m} = 2.67.10^{-10} m^2/s$ [-], $D_{\lambda_m} = 2.99.10^{-10} m^2/s$ [•], $D_{\lambda_m} = 3.3.10^{-10} m^2/s$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante	129
III.27	Repartition de taux de vide à la couche de diffusion anodique pour différentes tension de cellule $V_{cell}=1.5V$, $V_{cell}=1.9 V$, $V_{cell}=2.1 V$ à pression atmosphérique et température ambiante	130
III.28	Distribution de la température l'AME pour différents points de fonctionnement, $V_{cell} = 1.5 V$ [-], $V_{cell} = 2.1 V$ [•], $V_{cell} = 2.4 V$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante	131
III.29	Surtension anodique [-], et cathodique [- -]	132
III.30	Sources de chaleur anodique numérique [-@] à pression atmosphérique et température ambiante, cathodique [•] et à la membrane [- -]	133
IV.1	Représentation schématique 1D d'un élément du cœur d'électrolyseur PEM	138

IV.2	Évolution du $\beta_{a,c,m}$ en fonction de la densité de courant d'opération β_m [-], β_c [•], β_a [- -] à pression atmosphérique et température $T_{el}=323$ K pour la mono cellule ITW à cathode hydratée	152
IV.3	Évolution de Wa fonction de la densité d'échange i_0 pour une couche catalytique hydratée	153
IV.4	Évolution de Wa fonction de la température T pour une couche catalytique hydratée	154
IV.5	Évolution de Wa fonction de la température T avec une couche catalytique asséchée	155
IV.6	Évolution de γ_m en fonction de la densité de courant d'opération J_0 pour une membrane Nafion 117 [-] et une membrane Nafion 115 [- -]	156
IV.7	Représentation schématique du modèle analytique	157
IV.8	Courbes de polarisation analytique [- -] et expérimentale [-], à pression atmosphérique et température ambiante	159
IV.9	Évolution du nombre de Wagner en fonction de β_a à cathode hydratée à pression atmosphérique et température ambiante	161
IV.10	Courbes de polarisation avec la densité de courant à l'échelle logarithmique analytique [- -] et expérimentale [-] à pression atmosphérique et température ambiante	162
IV.11	Distribution de la surtension à l'AME pour $J_0 = 4090 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 2090 A/m^2$ [- -] et $J_0 = 90 A/m^2$ [-]	163
IV.12	Distribution de la densité de courant à l'AME pour $J_0 = 90 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 1575 A/m^2$ [- -] et $J_0 = 4785 A/m^2$ [-]	164
IV.13	Distribution de la teneur en eau adimensionnelle à la membrane pour $J_0 = 4009 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 2009 A/m^2$ [- -] et $J_0 = 90 A/m^2$ [-] à température ambiante, pression atmosphérique et cathode asséchée	165
IV.14	Distribution de la teneur en eau adimensionnelle à la membrane pour $J_0 = 4009 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 2009 A/m^2$ [- -] et $J_0 = 90 A/m^2$ [-] à température ambiante, pression atmosphérique et cathode hydratée	166
IV.15	Surtension d'activation adimensionnelle anodique [-] et cathodique [- -]	167
IV.16	Surtension d'activation adimensionnelle pour $\omega_a = 9,09e^{-6}$ [-], pour $\omega_a = 1,09e^{-6}$ [- -] et $\omega_a = 4,09e^{-6}$ [-]	168
IV.17	Surtension adimensionnelle totale analytique [- -] et simplifiée [-]	170
IV.18	Courbe de polarisation analytique pour différents température de fonctionnement $T_{el} = 303K$ [-], pour $T_{el} = 353K$ [- -] et $T_{el} = 323K$ [-] à pression atmosphérique	171
V.1	Principe de fonctionnement d'un diagnostic basé modèle	176
V.2	Principe de fonctionnement d'un diagnostic basé modèle [71]	177
V.3	Vue d'ensemble de la pile réversible Q-URFC	186
V.4	Mise en plan des plaques support anodique et cathodique	187

V.5	Mise en plan des canaux de distribution cathodique	188
V.6	Mise en plan des canaux de distribution anodiques	188
V.7	Mise en plan des plaques collectrices anodique	189
V.8	Mise en plan de la plaque collectrice cathodique	190

Liste des tableaux

I.1	Données topologiques [28]	52
II.1	Paramètres physiques de la cellule réversible	65
II.2	Paramètres physiques de la cellule ITW power	67
II.3	Tension réversible de la cellule réversible à pression atmosphérique .	73
III.1	Densité de courant d'échange anodique et cathodique	94
III.2	Paramètres physiques et topologiques du modèle numérique	110
IV.1	Recapitulatif des mises en équation à l'anode	146
IV.2	Recapitulatif des mises en équation à la cathode	146
IV.3	Paramètres physiques de la cellule UCL	158
IV.4	Paramètres physiques et topologiques du modèle analytique	159

Table des matières

Remerciements	4
Introduction	4
I Mise en contexte des travaux	27
1) Approche théorique	27
a) Principe de fonctionnement des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (E-PEMs)	27
b) Architecture détaillée d'une mono cellule	29
c) Aspect multi-physiques et approche générique	35
d) Les écoulements bi-phasiques	43
e) Les nombres adimensionnels	48
2) Verrous et challenges technologiques	51
3) Les électrolyseurs PEM basse pression dans la littérature	51
a) Caractérisation, visualisation et régimes bi-phasiques	51
b) La modélisation numérique	54
c) La modélisation analytique	58
4) Orientation des travaux de thèse	59
II Etudes préliminaires	61
1) Introduction	61
2) Descriptifs du banc et de la cellule réversible LE2P (île de la Reunion)	62
a) Descriptif de la cellule réversible quasi-URFC	62
b) Descriptif de l'assemblage membrane électrodes (AME)	64
c) Banc de test et auxiliaires	65
3) Descriptifs du banc et de la cellule E-PEM à l'Electrochemical Innovation Lab (UCL Londres)	66
a) Descriptifs de la cellule ITW power	67
b) Descriptif des auxiliaires	68
4) Courbe de polarisation	68
5) Mesures d'impédance électrochimique (EIS)	69
6) Performances et études paramétriques de la cellule réversible	71

a)	Allure de la courbe de polarisation et phénoménologie	73
7)	Performances et études paramétriques de la cellule ITW (Electrochemical Innovation Lab)	74
a)	Courbe de polarisation	74
b)	Influence de la température de fonctionnement T_{el}	75
c)	Influence du débit d'entrée	76
d)	Mesures d'impédance électrochimiques (EIS)	79
8)	Discussion	84
a)	Amélioration du banc d'expérience LE2P	84
b)	Étanchéité de la mono cellule	84
c)	Travaux de modélisation	86

III Modélisation numérique multi échelles du cœur de l'électrolyseur

PEM		88
1)	Introduction	89
2)	Modèle macroscopique 2D	89
a)	Géométrie 2D considérée et hypothèses simplificatrices . . .	89
b)	Hypothèses	91
c)	Approche électrochimique	92
d)	Transfert de chaleur	97
e)	Bilan de matières aux couches poreuses	99
f)	Champs de pression à la couche de diffusion cathodique . . .	102
3)	Modèle local 1D	103
a)	Géométrie 1D considérée	103
b)	Mise en équation	104
c)	Premier cas le NCB régime	104
d)	Deuxième cas le CB régime	108
4)	Résolution, validation et exploitation du modèle	109
a)	Paramètres physiques et topologiques	109
b)	Processing	110
c)	Validations du modèle numérique	112
d)	Études paramétriques	118
e)	Exploitation du modèle	124
5)	Conclusion	133

IV Modélisation analytique 136

1)	Introduction	137
2)	Géométrie 1D considérée et hypothèses	137
a)	Géométries	137
b)	Hypothèses	138
3)	Mise en équation	139

a)	Approche électrochimique	139
b)	Bilan de matières	141
4)	Approche adimensionnelle	143
a)	Électrochimie adimensionnelle	144
b)	Bilan de charge à la membrane	145
c)	Conditionx aux limites	145
d)	Recapitulatif des mises en équation	145
5)	Transfert de matière adimensionnel à la membrane	146
6)	Résolution analytique	147
a)	Electrochimie	147
b)	Transfert de matière à la membrane	150
7)	Nombres adimensionnels	151
a)	Le $\beta_{a,c,m}$	151
b)	Le pseudo-Wagner $\omega_{a,c}$	152
c)	Le γ_m	155
8)	Validation et exploitation du modèle	156
a)	Validation du modèle	157
b)	Exploitation du modèle	163
9)	Conclusion	173

V Perspectives 175

1)	Perspective du diagnostic des électrolyseurs PEM	175
a)	Les méthodes de diagnostic	175
b)	Principe de fonctionnement du diagnostic basé modèle	176
c)	Etat de l'art des diagnostics Électrolyseur PEM	176
d)	Diagnostic et nombres adimensionnels	177
2)	Perspective du modèle numérique	178
a)	Aspect dynamique	178
b)	Quantification des densités de courant de transition	179
c)	Quantification du saut de pression dans les canaux de distribution anodique	179
d)	Optimisation géométrique de la couche de diffusion anodique	179
3)	Perspective du modèle analytique	180
a)	Transfert de chaleur	180
b)	Dynamique des physiques	180
c)	Validation expérimentale des distributions de courant et de teneur en eau	180
4)	Perspective expérimentale	180
a)	Mesures d'impédance électrochimique (EIS)	180

Introduction générale

Citation : L'énergie n'est pas une simple « variable » alimentant un système technique, mais engage les institutions, les systèmes politiques, économiques et sociaux. Le choix d'une source d'énergie est pour cela aussi un choix de société [114].

Contexte énergétique réunionnais

Le mix énergétique

La raréfaction des énergies fossiles met la problématique énergétique au centre de toutes les attentions, et cela d'un point vu social, économique, scientifique, industriel et politique.

Dans ce contexte, le développement des énergies renouvelables est devenu une nécessité à l'échelle locale, régionale, nationale et internationale. La récente loi de transition énergétique pour la croissance verte (publiée au Journal officiel du 18 août 2015) fixe comme objectif la part des énergies renouvelables sur le réseau électrique à 50% d'ici 2020 et 100% d'ici 2030. L'observatoire régional de l'énergie a quantifié la part des énergies renouvelables à 33 % en 2014, 36 % en 2015 et 34 % en 2016 (cf figure 2 [78] et figure 1 [77] [76]).

L'hydroélectricité reste la solution renouvelable la plus déployée sur le territoire réunionnais avec une production électrique de 425,8 GWh en 2014, 493 GWh en 2015 et 464,5 GWh en 2016. ¹La bagasse issue de l'agriculture sucrière constitue la deuxième ressource énergétique locale avec une part de production proche de 251,2 GWh en 2014, 269 GWh en 2015 et de 244,1 GWh en 2016. Le mix énergétique panneaux photovoltaïques, éoliens et biogaz représente en 2016 10 % de la production électrique, venant tutoyer la production électrique issue de la bagasse. L'éolien et le biogaz restent dans une moindre mesure le parent pauvre de ce mix énergétique renouvelable avec une production annuelle de 18.5 GWh en 2016 [78].

1. La bagasse est le résidu fibreux issu de la canne à sucre

Un verrou empêche pour le moment la croissance des énergies renouvelables : **la problématique de l’intermittence.**

Dans le cas d’un générateur photovoltaïque (PV)/éolien, la production électrique est corrélée au rayonnement solaire, elle devient par définition fluctuante et aléatoire. Pour éviter tout back-out (instabilité du réseau électrique), la loi borne la part des énergies renouvelables à 30 % sur le réseau. Cette barrière sécuritaire évoluera progressivement pour atteindre 35 % en 2018 [107].

Pour pallier à l’intermittence des énergies renouvelables (ENRs), le stockage est une des problématiques majeures. Le vecteur hydrogène est l’un des modes de stockage prometteur et envisageable à moyen terme. [8]. D’une part, l’énergie peut être convertie en énergie chimique sous forme d’hydrogène par le biais d’électrolyseurs et d’autre part reconvertie en énergie électrique par le biais de piles à combustible. C’est dans ce sens qu’intervient la notion de vecteur énergétique hydrogène.

Cette possibilité favoriserait une production décentralisée de l’énergie là où le réseau de distribution fortement localisé n’arrive pas à assurer une production fortement centralisée. À titre d’exemple, nous pouvons citer les cirques de Mafate, Cilaos et Salazie sur l’île de la Réunion.

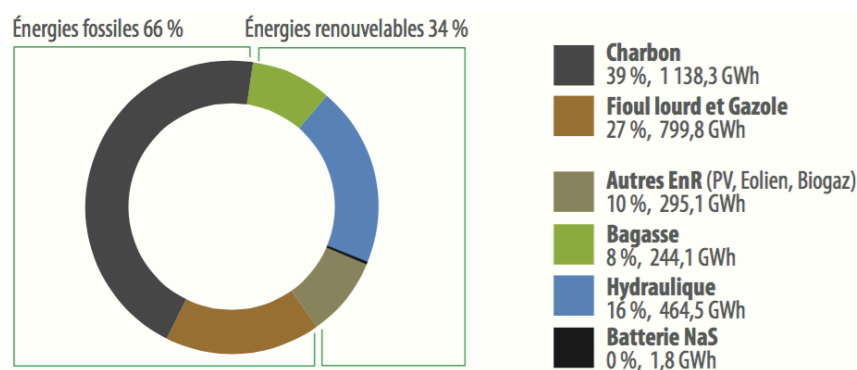


FIGURE 1 – Bilan énergétique de l’île de la Réunion de 2016 [78]

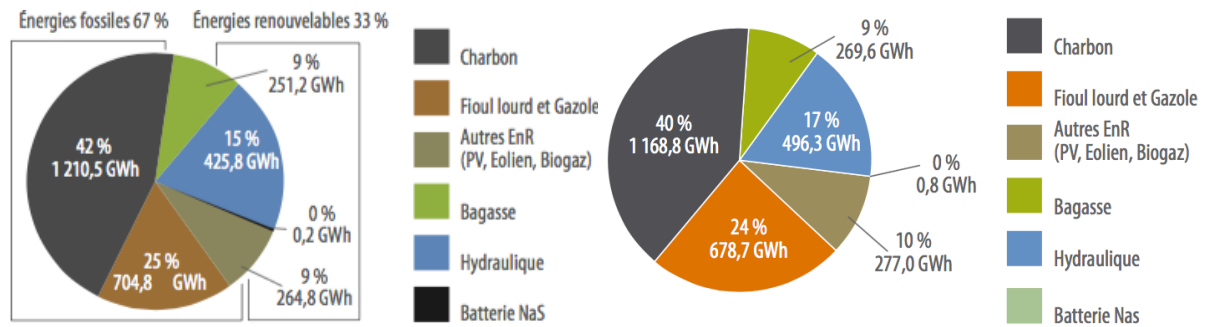


FIGURE 2 – Bilans énergétiques de l'île de la Réunion de 2014 (à droite) [76] et de 2015 (à gauche) [77]

Les projets régionaux

Le projet **Pegase** -porté par EDF à Saint André dans l'est de l'île de la Réunion- s'axe sur la prévision de la production des ENRs intermittentes et une gestion du stockage par le biais de batteries au soufre sodium (NaS) [35]. La prévision de la production permet de mieux gérer l'intermittence des ENRs et d'optimiser la production de celles-ci. Cette initiative a permis d'augmenter la part des ENRs intermittentes sur le réseau à plus de 32%.

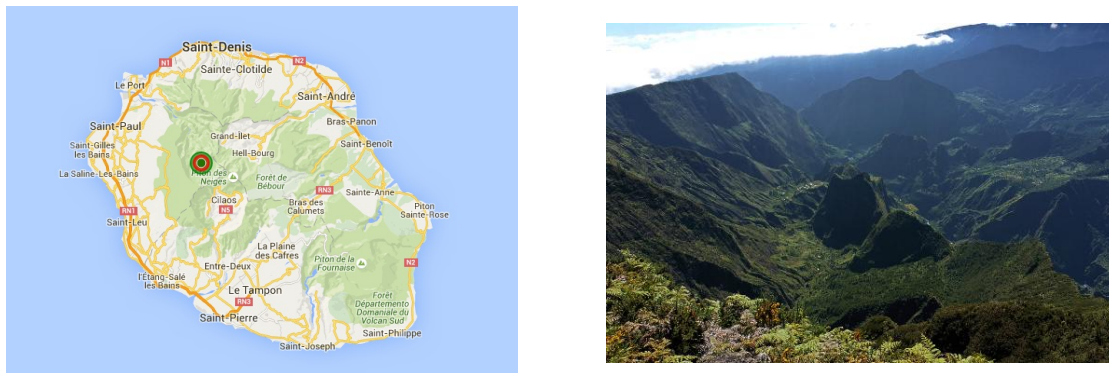


FIGURE 3 – Cirque de Mafate sur l'île de la Réunion [1]

Le projet **SAGES** (Smart Autonomous Green Energy System) porté par la société Powidian, EDF-SEI, Ademe² et le Sidélec³, vise à fournir une unité de stockage et de production électrique décentralisée dans le cirque de Mafate au lieu dit de la Nouvelle (cf figure 3).

2. L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
3. Syndicat intercommunal d'électricité de La Réunion

Situé au coeur de l'île de la Réunion, le cirque de Mafate - de par son enclavement - ne dispose pas de raccordement au réseau électrique. Les habitants se fournissent en électricité grâce à des systèmes de générateur au fioul et/ou par le biais de panneaux photovoltaïques couplés à des systèmes de stockage chimique (batteries au plomb). Cette configuration énergétique polluante et fortement dépendante des énergies fossiles fait de cet endroit une place prioritaire dans la migration des nouveaux systèmes de stockage non polluants et respectueux de l'environnement. La technologie SAGES associe un système de conversion électrique par le biais d'un électrolyseur alcalin de 500 l/h, d'un stack de piles à combustible à membrane échangeuse de protons pour la production électrique de 2.5 kW, d'un réservoir de stockage hydrogène sous forme gazeux de 1100 l, de quatre batteries au lithium-ion de 16 kWh et d'une ferme de production photovoltaïque de 7.8 kWc [35] (cf figure 4. Une première phase de test débutée en 2017 sur 3 bâtiments publics de la Nouvelle (l'école, local office national des forêts et un dispensaire public) permettra d'évaluer sur 3 ans la rentabilité économique, l'efficacité énergétique et la satisfaction des utilisateurs Mafatais [35].



FIGURE 4 – Représentation schématique du projet SAGES

Les projets nationaux et internationaux

Depuis les années 90, de nombreux projets de stockage d'énergie renouvelable ont vu le jour en France et dans le monde :

Le projet **Schatz solar** (Université d'état d'Humboldt à Trinidad, Californie) : L'objectif de ce projet a été de quantifier pendant 7 ans, l'efficacité du vecteur hydrogène dans une perspective de stockage et de production pour l'alimentation d'un compresseur. Le système était composé d'un électrolyseur alcalin pour le stockage, d'une pile à combustible de type PEM pour la production électrique, et de panneaux photovoltaïques [109] [36].

Le projet **PHOEBUS** : Le démonstrateur PHOEBUS a fourni les besoins énergétiques journaliers d'une bibliothèque non connectée au réseau public allemand. Le démonstrateur était composé d'un électrolyseur alcalin (26kW), d'une pile à combustible de type PEM (6 kW) et batterie au plomb (304 kWh). Aucune anomalie de fonctionnement n'a été constatée lors de cette phase d'expérimentation [125] [36].

Le projet **INTA** (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial ; Huelva, Espagne) Solar Hydrogen Facility : Le projet INTA a démontré sur plusieurs années la potentialité du vecteur hydrogène pour pallier à l'utilisation de l'énergie fossile. L'expérimentation fut composée d'un parc photovoltaïque (8,5 kWc), d'un électrolyseur alcalin (5 kW), de deux piles à combustible (PEMFC : 7,5 kW et PAFC : 10 kW) [75] [36].

Projet **MYRTE** : Au même titre que l'île de la Réunion, la Corse est un territoire insulaire ayant comme principale ressource renouvelable l'énergie solaire. La stratégie énergétique est la suivante : L'énergie solaire est stockée sous forme d'hydrogène par le biais d'électrolyseurs et restituée au réseau EDF grâce à des piles à combustible (PAC). Le principal objectif est de développer un système et une stratégie optimale pour la gestion et la stabilisation du réseau électrique corse [89] [25].

Il est à noter que le projet MYRTE est sous-jacent au projet PEPITE (Programme ANR-07-PANH-12). Le projet PETITE a fait état d'une architecture de système de stockage et de production basée sur le vecteur hydrogène à Mafate sur l'île de la Réunion . L'architecture système a été proposée dans les travaux de Darras en 2010 [25].

Vers une transition énergétique

Sur l'île de la Réunion, l'absence de ressources fossiles, minières et gazeuses ne permet pas une autonomie énergétique en 2018. La géographie insulaire, un fort taux de natalité et un solde migratoire positif (selon l'INSEE, la population

progresse de 0.7 % par an depuis 2010 [2]), fait du développement des ressources énergétiques internes au territoire telles que le solaire, l'éolien, l'hydro-électricité et éventuellement la géothermie, une nécessité. Tant d'un point de vue du stockage (électrolyseur) que de la production électrique (piles à combustible), l'hydrogène apparaît comme une solution envisageable à moyen terme [8]. Ces travaux de thèse s'axeront sur le stockage de l'énergie grâce aux électrolyseurs basse pression et basse température à membrane échangeuse de protons (PEM). De par leurs compacités ainsi que leurs bonnes performances à basse température et basse pression, le choix des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons est adéquat dans les lieux enclavés et isolés tels que les territoires insulaires.

Organisation du mémoire de thèse

Ce mémoire se compose de 5 chapitres.

Le chapitre I, de mise en contexte des travaux, décrit la technologie des électrolyseurs basse pression à membrane échangeuse de protons (E-PEM). Le chapitre contient une description générique et fondamentale des phénomènes physico-chimiques présents au coeur de ce type de système. Un état de l'art est aussi proposé passant en revue les techniques de caractérisation expérimentale, numérique et analytique rapportées dans la littérature.

Le chapitre II, d'étude préliminaire, présente les bancs d'essai ainsi que les mono cellules utilisées lors des tests expérimentaux. Essentiellement, deux types d'approches sont mis en avant, la caractérisation stationnaire des performances électrochimiques (courbes de polarisation) et la caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance (EIS).

Le chapitre III décrit le modèle numérique développé pendant ces travaux de thèse. Une section est dédiée au modèle macroscopique de l'assemblage membrane électrodes (AME) et une section est dédiée à la description de la couche catalytique anodique et de la membrane polymère. En fin de chapitre sont présentés les résultats, la validation ainsi que l'exploitation du modèle numérique.

Le chapitre IV décrit le modèle analytique développé pendant ces travaux de thèse basé sur une description locale 1D du transfert de matière, du bilan de charges et de la cinétique électrochimique des couches catalytiques et de la membrane polymère. Le chapitre expose aussi les nombres adimensionnels obtenus lors de cette étude ainsi que leurs exploitations.

Le chapitre V expose les différentes perspectives d'après thèse. Ces perspectives s'axent sur les thématiques décrites dans les chapitres précédant : la modélisation numérique, la modélisation analytique et l'approche expérimentale.

Chapitre I: Mise en contexte des travaux

1)	Approche théorique	27
a)	Principe de fonctionnement des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (E-PEMs)	27
b)	Architecture détaillée d'une mono cellule	29
c)	Aspect multi-physiques et approche générique	35
d)	Les écoulements bi-phasiques	43
e)	Les nombres adimensionnels	48
2)	Verrous et challenges technologiques	51
3)	Les électrolyseurs PEM basse pression dans la littérature	51
a)	Caractérisation, visualisation et régimes bi-phasiques	51
b)	La modélisation numérique	54
c)	La modélisation analytique	58
4)	Orientation des travaux de thèse	59

1) Approche théorique

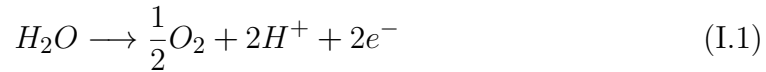
Dans cette section, nous introduisons l'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (E-PEM) lors d'un fonctionnement à pression atmosphérique et basse température. Le principe de fonctionnement, l'architecture d'une mono cellule ainsi que les physiques mises en jeu lors du procédé électrochimique seront décrites.

a) Principe de fonctionnement des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (E-PEMs)

L'E-PEM repose sur le principe de l'électrolyse de l'eau H_2O . Système de conversion énergétique, il permet de convertir une énergie électrique en énergie

chimique.

Le réactif mis en jeu est l'espèce H_2O sous forme liquide et les produits mis en jeu sont les espèces O_2 et H_2 sous forme gazeuse. La réaction à l'anode est :



La réaction à la cathode est :



Avec comme réaction globale :



La figure I.1 montre une représentation schématique d'une mono cellule d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (E-PEM). La mono cellule est composée d'une membrane échangeuse de protons (en bleu), de deux électrodes (couches de diffusion et couches de réaction (en verts)), de canaux de circulation (en noir), et d'une source énergétique.

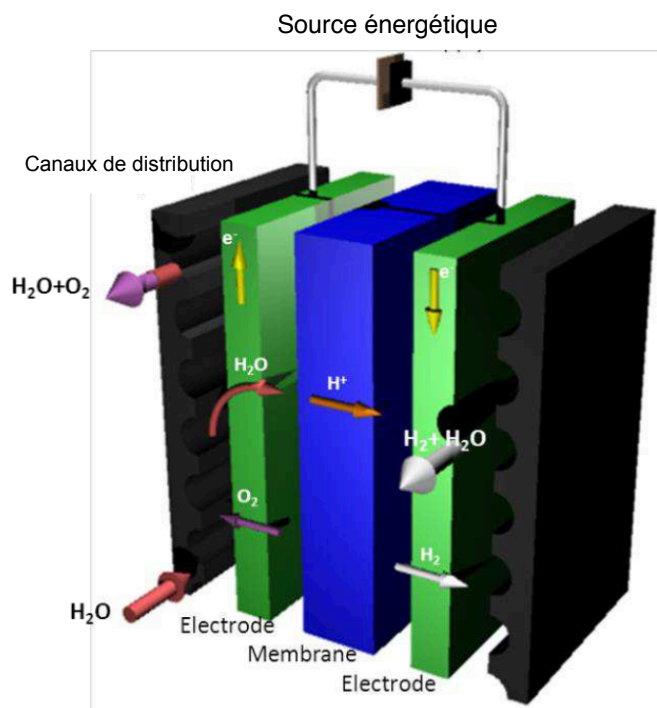


FIGURE I.1 – Représentation schématique d'un E-PEM
[30]

b) Architecture détaillée d'une mono cellule

L'architecture des E-PEMs est similaire à celle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Comme le montre la figure I.2, on y retrouve une membrane Nafion échangeuse de protons au centre, deux couches de réaction, deux couches de diffusion, deux plaques supports et des canaux de distribution nécessaires à la bonne circulation du réactif (H_2O à l'anode) et des produits (O_2 à l'anode et H_2 à la cathode). L'anode de la mono cellule est le lieu où l'eau est injecté et oxydé. La cathode le lieu où l'hydrogène est généré et réduit. L'ensemble couches catalytiques, couches de réaction, membrane est appelé "assemblage membrane électrodes (AME)".

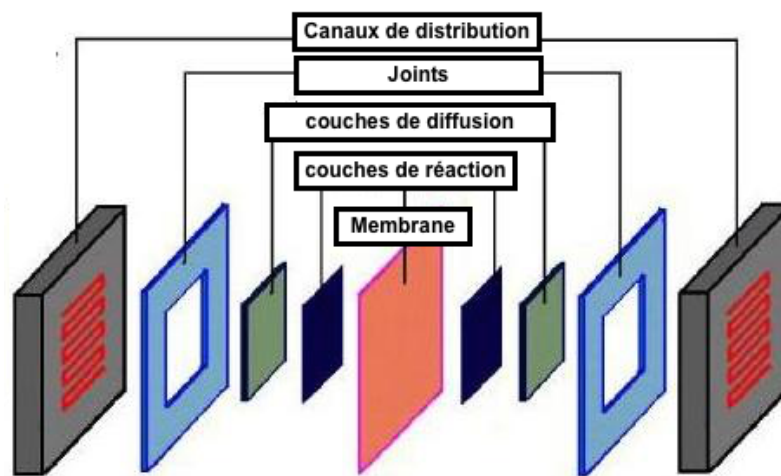


FIGURE I.2 – Représentation schématique d'un électrolyseur PEM

Injeté en entrée des canaux de distribution, l'élément eau se diffuse dans la couche de diffusion anodique (en vert). Associés à un apport d'énergie électrique, les molécules d'eau se dissocient à la couche catalytique anodique (bleu foncé) en oxygène gazeux et en protons. Les protons traversent la membrane (en bleu) vers la cathode, en se réassociant avec les électrons pour former de l'hydrogène sous forme gazeux. L'hydrogène obtenu se diffuse dans la couche de diffusion cathodique (en vert) et éjecté en sortie des canaux de distribution cathodique (en noir). Des joints assurant l'étanchéité sont généralement insérés entre les canaux de distribution et l'AME (en bleu clair).

Les électrolyseurs de type alcalin permettent l'utilisation de catalyseurs non nobles et moins onéreux. Les catalyseurs sont moins sensibles à l'empoisonnement et la qualité d'eau utilisée est moins importante que pour les électrolyseurs de type

PEM. Cependant, les technologies alcalines entraînent un problème de corrosion. Son utilisation est peu compatible avec l'utilisation de générateur de type éolien ou photovoltaïque. [87].

i) Membrane échangeuse de protons (PEM)

La membrane (ou électrolyte) est un élément central de la mono cellule. Son rôle est de permettre la migration des protons de l'anode vers la cathode. Lieu de séparation entre les compartiments de l'E-PEM, elle empêche le réactif présent à l'anode de se mélanger avec le produit présent à la cathode.

Dans les électrolyseurs, l'électrolyte solide utilisé est une membrane d'épaisseur variant entre 20 et 254 μm . L'une des membranes les plus couramment utilisées est la membrane Nafion®. Elle dispose d'une grande stabilité chimique, thermique, mécanique et surtout d'une excellente conductivité protonique [136][20]. Les principaux désavantages résident dans son coût de fabrication ainsi que dans sa grande fragilité. Les recherches actuelles se focalisent sur la réduction de son coût de fabrication et sur l'amélioration de sa durabilité. Pour le moment, une membrane Nafion coûte en moyenne 200 *euros*/ m^2 [47].

Structurellement, les membranes acides se composent de deux éléments, les sites d'acide sulfonate (phase ionique) et d'une matrice polymère en Teflon [65]. Étant donné leurs capacités à absorber les molécules d'eau, les sites d'acide sulfonate sont hydrophiles et la matrice polymère est hydrophobe [142]. Le Nafion® est un copolymère de tétrafluoroéthylène (Téflon®) et d'acide perfluoro-3,6-dioxa-4-méthyle-7-octane acide sulfonique.

La figure I.3 montre la structure de la membrane Nafion.

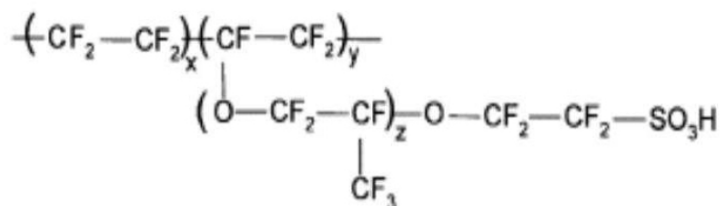


FIGURE I.3 – Structure de la membrane Nafion

La membrane est caractérisée par un ensemble de variables :

- λ_m : Teneur en eau de la phase Nafion (-)
- σ_m : Conductivité protonique de la membrane (S/m)
- T_m : Température de la membrane (K)
- E_m : Épaisseur de la membrane (m)

- $D_{H_2O/vap}$: Coefficient de diffusion de l'eau sous phase vapeur (m^2/s)

Une hydratation et une température optimisées sont essentielles pour le bon fonctionnement de la membrane. En effet, la conductivité protonique et donc la résistance protonique de la membrane sont directement impactées par les grandeurs de teneur en eau λ_m et de température T_m .

Une attention particulière sera portée lors de cette étude sur l'évolution de la teneur en eau λ_m . En particulier, nous verrons dans les chapitres suivants (modélisation numérique et analytique), que l'état d'hydratation est lié aux comportements bi-phasique de la partie anodique.

ii) Couche catalytique

La couche catalytique (ou couche active/couche de réaction) est le lieu des demi-réactions électrochimiques (eq I.20 et eq I.3).

La couche catalytique est constituée d'une phase diffusive pour la diffusion des réactifs et des produits, d'une phase électrolytique (phase Nafion) pour la conductivité protonique et d'une phase électronique pour la conductivité des électrons (cf figure I.4) : elle est par définition polyphasique (cf figure I.4).

A l'anode où se produit l'oxydation de la molécule d'eau H_2O , les catalyseurs généralement employés sont de l'Iridium (Ir , IrO_2), du platine (Pt) ou du platine recouvert de carbone ($Pt - black$, Pt/C). A la cathode où se produit la réduction de l'hydrogène H_2 , le catalyseur généralement utilisé est le platine (Pt) et le platine recouvert de carbone ($Pt - black$, Pt/C).

De par le coût élevé des matières premières utilisées, l'essentiel des efforts de recherche repose actuellement sur l'obtention de catalyseur moins onéreux [20].

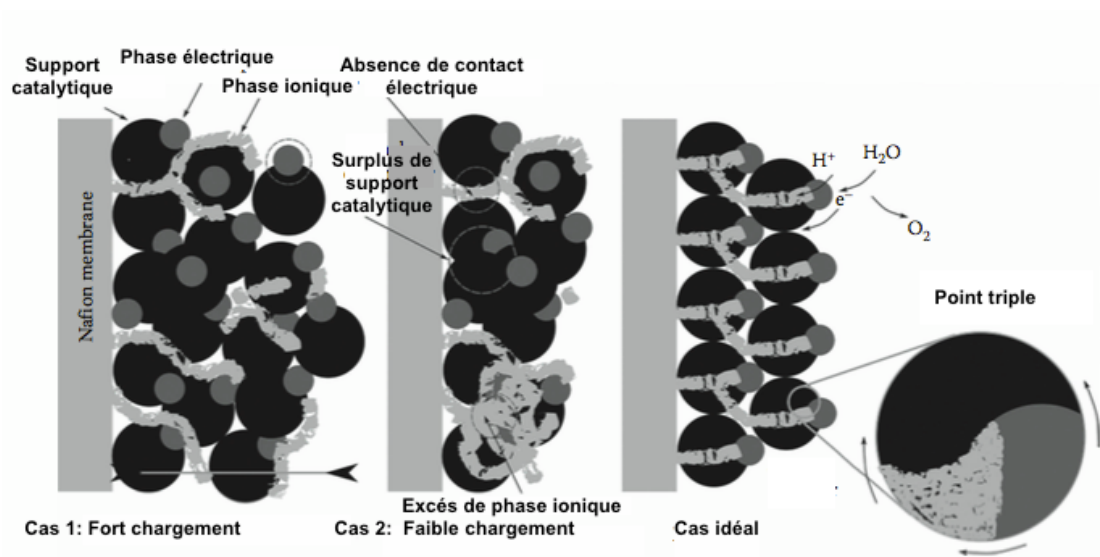


FIGURE I.4 – Représentation du point triple de la couche catalytique

Lors de cette étude, nous considérons à l'échelle locale que la conductivité électronique est prépondérante devant celle de la conductivité protonique [103]. La diffusion des protons est le processus limitant aux couches de réaction. Étant donné que la conductivité protonique ne dépend essentiellement que de la teneur en eau et de la température, l'état d'hydratation des couches catalytiques et la cinétique électrochimique sont les processus limitants aux couches catalytiques anodique et cathodique.

Les demi-réactions électrochimiques aux couches catalytiques induisent des pertes énergétiques qui se traduisent par des surtensions. Généralement, la surtension cathodique est bien moins importante que la surtension anodique [88]. Pour la suite des travaux, les couches catalytiques seront caractérisées par un ensemble de variables physiques et topologiques :

- $i_{0,a,c}$: Densité de courant d'échange ou vitesse de réaction à l'équilibre (A/m^2)
- $\alpha_{a,c}$: Coefficients d'échange électrochimique (-)
- $\sigma_{a,c}^{H^+}$: Conductivité protonique (S/m)
- E_{cc} : Épaisseur de la couche catalytique (m)
- ϵ_{cc} : Porosité de phase Nafion (-)

iii) Couche de diffusion

La couche de diffusion (ou diffuseur/couche poreuse) est composée généralement d'un alliage de platine et de titane (Pt/ti) à l'anode et de carbone (C) à la cathode (cf figure I.5). Son rôle est d'assurer une répartition homogène du réactif à l'anode et du produit à la cathode. La couche de diffusion doit permettre une bonne conductivité électrique afin d'acheminer les électrons dissociés lors de la demi-réaction anodique vers le circuit de charges et d'acheminer les électrons vers les surfaces catalytiques cathodiques.

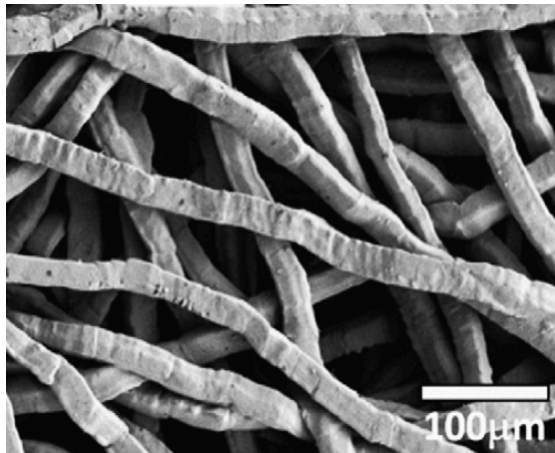


FIGURE I.5 – Structure de la couche de diffusion en Titane [56]

A l'anode, la couche de diffusion diffuse l'eau vers la couche catalytique, mais aussi l'oxygène produit vers les canaux de distribution. La diffusion à la couche de diffusion est bi-constituantes. Nous verrons dans les chapitres de modélisation numérique (chapitre III) que l'aspect bi-phasique anodique modifie significativement les performances électrochimiques d'une mono cellule E-PEM basse pression. Une études numérique sera réalisée pour la quantification des quantités de gaz O_2 et d'eau liquide H_2O présents à la couche poreuse anodique.

Pour la suite des travaux, les couches poreuses seront caractérisées par un ensemble de variables physiques et topologiques :

- D_α : Coefficient de dispersion anodique (m^2/s)
- D_{H_2/H_2O} : Coefficient de diffusion binaire cathodique (m^2/s)
- σ_{pm} : Conductivité électrique (S/m)
- E_{pm} : Épaisseur de la couche de diffusion (m)
- $\alpha = \frac{V_{O_2}}{V_{pm}}$: Taux de vide gazeux (void fraction) (-)
- ϵ_{pm} : Porosité de la couche de diffusion (-)

iv) Canaux de distribution

Les canaux de distribution ont pour rôle d'acheminer le réactif H_2O sous forme liquide et d'évacuer les produits O_2 à l'anode et H_2 à la cathode sous forme gazeux.

Communément, les géométries employées sont : les géométries de type serpentín simple (a) (serpentín single), de type double (b) (dual) ou de type parallèle (c) (parallel), (cf figure I.6).

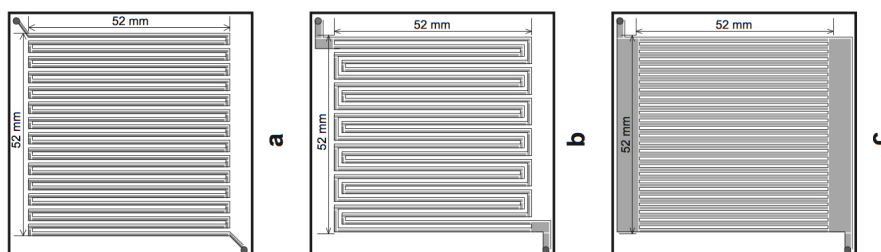


FIGURE I.6 – Géométries de canaux de distribution, (a) (serpentín single), de type double (b) (dual) ou de type parallèle (c) (parallel)

En particulier à l'anode du système, le caractère bi-phasique de l'écoulement (mélange H_2O/O_2) produira lors de forte densité de courant, le phénomène de bouchonnement (ou d'obstruction) des canaux. Celui-ci modifiera le comportement électrochimique de l'électrolyseur. Les travaux entrepris par *ito et al.* [58] [59] ont montré que le phénomène de bouchonnement des canaux de circulation induit un saut de pression. Le saut de pression est lié aux topologies des canaux de distribution. Comme le montre la figure I.7, pour les géométries de type simple, le saut de pression induit est supérieur au saut de pression présent pour les géométries de type double. Pour les géométries parallèles, le saut de pression induit est quasi constant.

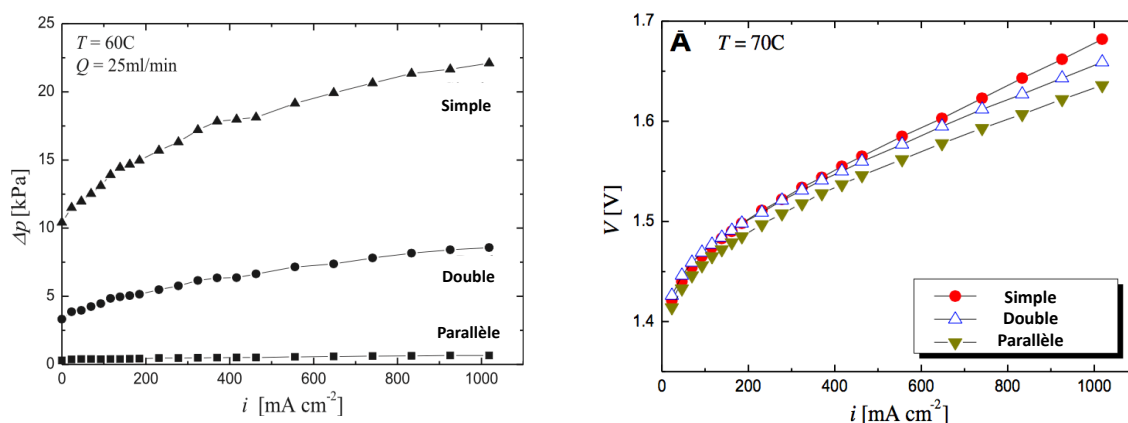


FIGURE I.7 – Saut de pression anodique et courbe de polarisation pour différentes géométries de canaux [58]

Cette étude démontre l'importance de la géométrie des canaux de distribution sur le comportement électrochimique de la mono cellule. En particulier, les canaux de types parallèles sont les plus aptes à réduire le saut de pression.

Dans ces travaux de thèse, la modélisation des écoulements bi phasiques, la quantification du saut pression et l'influence de la topologie des canaux sur les performances électrochimiques ne seront pas prises en compte. Cependant, des perspectives d'études seront abordées dans le chapitre V de conclusion et perspective.

c) Aspect multi-physiques et approche générique

Comme le montre la figure I.8, le coeur des électrolyseurs PEM est le siège de phénomènes multi-physiques. C'est à dire qui met en jeu plusieurs phénomènes physiques qui sont couplés les uns aux autres . En particulier, les réactions électrochimiques modifient le transfert de matière et de chaleur dans l'AME, le transfert de matière modifie le comportement bi-phasique de la partie anodique et le mélange eau/oxygène modifie l'électrochimie de la couche catalytique ainsi que le transfert de chaleur à l'AME. La section suivant présente une description générique des physiques présentes dans les couches de diffusion, les couches catalytiques, la membrane et les canaux de distribution.

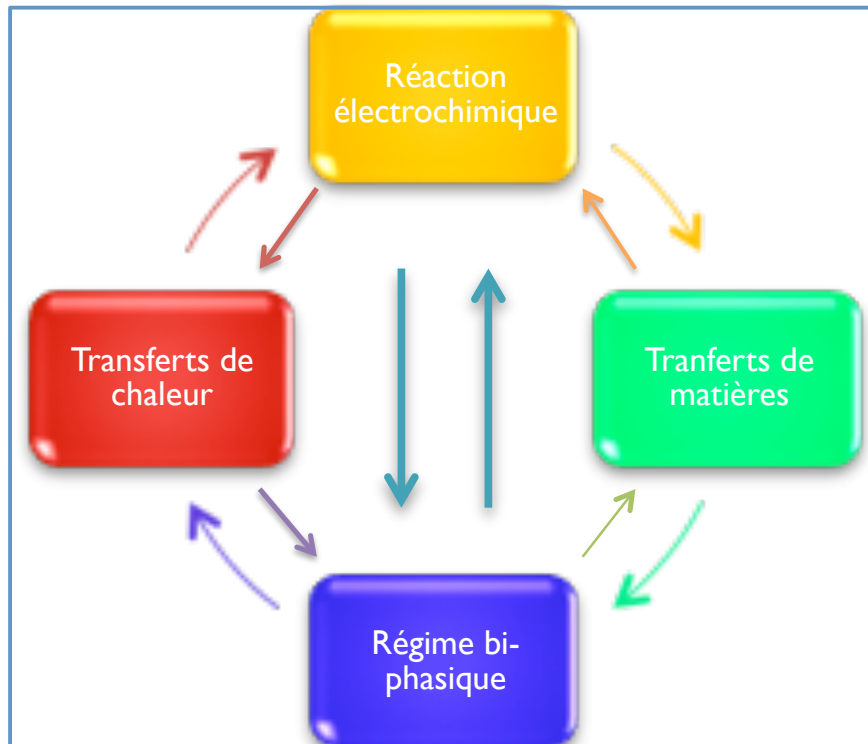


FIGURE I.8 – Couplage multi-physiques des E-PEMs

i) L'électrochimie

Pour rappel, une réaction électrochimique met en jeu deux couples redox (R/O^+), composée d'une espèce réductrice et d'une espèce oxydante. Ayant lieu à l'interface d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique, elle se décompose en deux demies réactions dont la forme générale est :



Si l'on place une électrode dans une solution électrolytique, on peut définir le potentiel d'équilibre qui dépendra de l'activité des ions en solutions en l'absence de charge externe. La loi de Nernst [9] dans sa forme générique donne l'expression du potentiel réversible E_{rev}^0 :

$$E_{rev}^0 = E^0 + \frac{(RT_{el})}{nF} \ln\left(\frac{C_{ox}^0}{C_{red}^0}\right) \quad (\text{I.5})$$

Où n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique, C_{ox}^0 , C_{red}^0 les concentrations initiales des espèces oxydées et réduites (mol/m^3), R la

constante des gaz parfaits ($J(mol^{-1}K^{-1})$), T_{el} la température moyenne de la cellule (K), F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$). E^0 la tension réversible de la cellule (V) à une pression et une température standard P_0 et T_0 :

$$E^0 = -\frac{(\Delta G^0)}{nF} \quad (I.6)$$

ΔG^0 l'énergie libre de Gibbs évaluée par le biais des enthalpies $H_i(T_0, P_0)$ (J) et des entropies $S_i(T_0, P_0)$ (JK^{-1}) de chaque espèce i à température et pression de référence T_0 (K) et P_0 (Pa).

La loi de Bultler-Volmer propose une description de la cinétique de réaction mettant en jeu la densité de courant i (A/m^2) produit aux couches de réaction en fonction de la surtension η (V) imposée lors de la réaction d'un couple Redox.

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_{ox} F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_{red} F \eta}{RT}} \right) \quad (I.7)$$

Où i_0 le taux de réaction électrochimique (ou la densité de courant d'échange (A/m^2)) définie par [19] [140] :

$$i_0 = Fk^0 (C_0^{eq})^{\alpha_{ox}} (C_R^{eq})^{\alpha_{red}} \quad (I.8)$$

Où k_0 la constante de vitesse, α_{ox} et α_{red} les coefficients de transfert électrochimique (-) compris entre 0 et 1, de telle sorte que :

$$\alpha_{ox} + \alpha_{red} = 1 \quad (I.9)$$

Il est à noter que la densité de courant d'échange est dépendante de l'état de surface des couches catalytiques [19]. En d'autres termes, cette influence se répercute sur la densité de courant d'échange effective i_0^{eff} .

Lorsque la surtension devient importante, un des courants (anodique ou cathodique) devient prépondérant devant l'autre :

- si $\eta > 0$, nous sommes dans le cas d'une surtension anodique et la densité de courant anodique prédomine.

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_{ox} F \eta}{RT}} \right) \quad (I.10)$$

- si $\eta < 0$, nous sommes dans le cas d'une surtension cathodique et la densité de courant cathodique prédomine.

$$i = i_0 \left(-e^{-\frac{\alpha_{red} F \eta}{RT}} \right) \quad (I.11)$$

La relation entre la densité de courant i (A/m^2) et surtension η (V) est donnée par la relation de Tafel [131] :

$$\eta = a + b \log(i) \quad (I.12)$$

Où a et b sont les constantes de la relation de Tafel.

ii) Chutes ohmique

Les protons lors de leurs déplacements à travers l'électrolyte, sont la cause d'une déperdition énergétique nommée chute ohmique η_{ohm} .

La chute ohmique est définie par :

$$\eta_{ohm} = i_m R_m \quad (I.13)$$

Avec i_m densité de courant traversant la membrane (A/m^2) et R_m la résistance ohmique de la membrane ($\Omega.m^2$) définie par :

$$R_m = \int_0^{E_m} \sigma_m^{-1} dz \quad (I.14)$$

Avec E_m épaisseur de la membrane (m) et σ_m conductivité protonique ($S.m^{-1}$).

iii) Surtension diffusionnelle

Lors des hautes densités de courant apparaissent des bouchons d'oxygène dans les canaux de distribution anodique [28]. Si aucun consensus n'est pour le moment dégagé, les auteurs s'accordent à dire que l'apparition de bouchon d'oxygène modifie la quantité de surface active disponible et modifie le comportement électrochimique de la mono cellule [20]. En outre, certains auteurs ont fait le choix de ne pas représenter cette surtension et de se focaliser uniquement sur les petites et moyennes densités de courant lors d'études de modélisation des E-PEMs [84] [7] [49]. Les dénominations couramment utilisées sont η_{diff} [20], η_{conc} [120] en référence à la perte de concentration du réactif à la surface des électrodes ou encore η_{bubble} [97] en référence à l'apparition de perte due au phénomène de bulles anodiques.

Dans la littérature η_{diff} est défini par :

$$\eta_{diff,an} = \frac{RT_{el}}{nF} \ln \frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \quad (I.15)$$

$$\eta_{diff,cat} = \frac{RT_{el}}{n.f} \ln \frac{C_{H_2}}{C_{H_2,ref}} \quad (I.16)$$

Où C_i et $C_{i,ref}$ respectivement les concentrations et les concentrations initiales des espèces $i=H_2, O_2$ à l'interface membrane/couche de diffusion (mol/m^3).

Certains auteurs imposent une densité de courant limite, correspondant à l'apparition de perte diffusionnelle [3]. La densité de courant limite i_{lim} est définie par :

$$i_{lim} = 4F D_{gdl, O_2/H_2O}^{eff} \frac{C_{sat, O_2}}{L_{pm}} \quad (I.17)$$

Où $D_{gdl,O_2/H_2O}^{eff}$ le coefficient de diffusion binaire effectif (m^2/S), C_{sat,O_2} la concentration d'oxygène de saturation (mol/m^3) et L_{pm} épaisseur de la couche de diffusion (m).

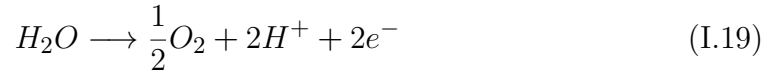
Cette formulation monophasique n'informe pas de l'état des surfaces actives anodiques et du recouvrement bulleux. Pour le moment, aucun consensus ne se dégage entre les auteurs pour la mise en équation de la surtension diffusionnelle. Le chapitre V traitant de la modélisation analytique propose une formulation mathématique de la surtension diffusionnelle que l'on nommera η_{bulles}

iv) Flux de matière

En régime permanent, la loi de Faraday [37] donne la relation entre le flux de matière de produit créé et le nombre d'électrons mis en jeu lors d'une réaction d'électrolyse :

$$N_{ne^-} = \frac{i}{nF} \quad (I.18)$$

Pour rappel les demi-réactions mises en jeu lors du procédé électrochimique :
A l'anode :



A la cathode :



En se basant sur les stœchiométries et en considérant un flux unidirectionnel, le flux d'eau consommé à la couche catalytique anodique est défini par :

$$N_{H_2O} = \frac{i}{2F} \quad (I.21)$$

Le flux d'hydrogène obtenu à la couche catalytique cathodique est défini par :

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (I.22)$$

Le flux d'oxygène obtenu à la couche catalytique anodique est défini par :

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (I.23)$$

v) Bilan de matière

Aux couches poreuses

La diffusion binaire gaz/liquide est décrite par le modèle de Stephan Maxwell [18] qui est une généralisation de la loi de Fick dans le cas d'une diffusion multi

constituantes [38]. Ce modèle permet de décrire la distribution spatiale des concentrations des réactifs et des produits mis en jeu pendant le procédé électrochimique. Nous introduirons la notion de fraction molaire définie par $y_j = c_j/c_t$ (-), avec $j = H_2O/O_2$ à l'anode et $j = H_2O/H_2$ à la cathode.

Où c_t est la concentration molaire (mol/m^3) totale du mélange ($c_t = \sum_{i=1}^n c_j$) et $D_{i,j}^{eff}$ est le coefficient de diffusion effectif (m^2/s) dans un milieu poreux de l'espèce i par rapport à j .

La relation de Stephan-Maxwell s'écrit pour une diffusion unidirectionnelle suivant z :

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum \frac{1}{c_t D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (I.24)$$

Il est à noter que la porosité du milieu sera prise en compte dans le coefficient de diffusion binaire qui est pondéré généralement par une loi de type Bruggeman [111]. Plus le milieu sera poreux et plus les vitesses de diffusion seront réduites. Cela se traduit par la relation :

$$D_{i,j}^{eff} = \epsilon^{\frac{3}{2}} D_{i,j} \quad (I.25)$$

La littérature rapporte les valeurs des coefficients de diffusion binaire H_2O/O_2 et H_2O/H_2 fonction de la température et de la pression [18]. A la pression atmosphérique $P= 1$ atm et température ambiante $T=298.15K$.

Le coefficient de diffusion binaire de l'eau par rapport à l'oxygène gazeux[18][115] :

$$D_{H_2O/O_2} = 3.20.10^{-5} m^2/s \quad (I.26)$$

Le coefficient de diffusion binaire de l'eau par rapport à l'hydrogène gazeux[18][115] :

$$D_{H_2O/H_2} = 1.63.10^{-4} m^2/s \quad (I.27)$$

A la membrane

La littérature propose une diversité de modèle de transfert de matière à la membrane. Nous pouvons essentiellement recenser deux échelles de description : les modèles microscopiques et les modèles macroscopiques. Les modèles développés par *hsu et al.* [55] donnent une description des transports de matières macroscopiques appliqués à la structure de la membrane à l'échelle microscopique. Afin de quantifier la teneur en eau moyenne et sa distribution spatiale, nous proposons dans ces travaux de thèse une description locale du transport de matière à la membrane, comme celle développée par *Ramousse et al.*[115].

En terme de phénoménologie, les protons apportent lors de leurs migrations, une certaine quantité d'eau de l'anode vers la cathode. Ce flux dit électro-osmotique est

proportionnel au flux de proton imposé par la densité de courant à la membrane i_m :

$$N_{eo}^m = \frac{i_m \tau_0}{F} \lambda_m \quad (\text{I.28})$$

Avec i_m la densité de courant à la membrane ($A.m^{-2}$), et τ_0 le coefficient d'échange électro-osmotique adimensionnel (-). **La teneur en eau** λ_m représente le nombre de molécules d'eau par site d'acide sulfonique [60] :

$$\lambda_m = \frac{EW}{\rho_{dry}} c_{HO} \quad (\text{I.29})$$

Où EW la masse molaire équivalente de la membrane ($kg.m^{-3}$), égale à $1100 g.mol^{-1}$ dans le cas d'une membrane Nafion commerciale. ρ_{dry} la masse volumique de la membrane sèche ($kg.mol^{-1}$).

Les variations spatiales de quantité d'eau à la membrane imposent un flux diffusif (mono-directionnel en théorie) qui est orienté de l'anode vers la cathode :

$$N_{\lambda}^m = \frac{D_{\lambda}^{eff} \rho_{dry}}{EW} \nabla \lambda_m \quad (\text{I.30})$$

Où D_{λ}^{eff} le coefficient de diffusion effectif de l'eau sous forme gazeuse à la membrane (m^2/s).

L'état d'hydratation de la membrane est un paramètre essentiel. Il impacte la conductivité, la résistance et donc les performances électrochimiques des E-PEMs. La teneur en eau λ_m dépend des réservoirs d'eau en contact avec la membrane polymère.

Paradoxe de Schroeder à la membrane

Les teneurs en eau relevées expérimentalement présentent une forte linéarité dans le cas d'une membrane polymère en contact avec un réservoir d'eau liquide saturée et de vapeur d'eau saturante [142].

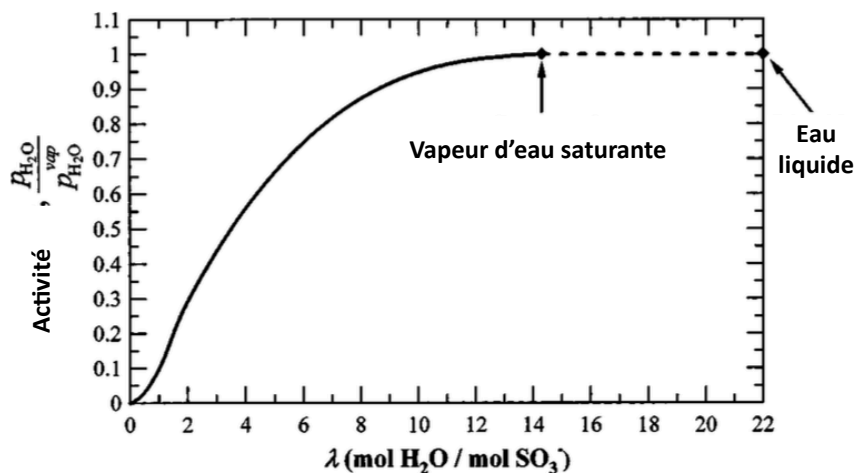


FIGURE I.9 – Évolution de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'activité en eau [142]

La figure I.9 montre que pour un réservoir de vapeur d'eau saturante, la quantité maximale de teneur en eau est de $\lambda = 14$ alors que pour le cas d'un réservoir de type eau liquide saturée, la teneur eau de la membrane est approximativement de $\lambda = 22$.

Ce paradoxe est l'une des clefs de voûte de nos simulations. Nous supposons que durant le procédé électrochimique la membrane est en contact (à l'anode) tout d'abord avec un réservoir de vapeur d'eau saturante, puis un réservoir d'eau sous forme liquide. Cette hypothèse est discutée et vérifiée lors des chapitres traitants de la modélisation numérique (chapitre III) et de la modélisation analytique (chapitre IV).

vi) Transfert de chaleur

Dans les E-PEMs, la température est un paramètre important. Elle modifie les performances électrochimiques, notamment le potentiel réversible, les surtensions d'activation et la chute ohmique [120].

Généralement, les distributions de température sont obtenues à partir de la résolution de l'équation différentielle relative à la conservation des flux convectifs/conductifs en présence d'un terme source/puit.

$$\rho_f C_p u \nabla T = \nabla T (k \nabla T) + S_m \quad (\text{I.31})$$

Où C_p capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), u la vitesse ($m.s^{-1}$), k la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$).

Dans le cas de la membrane le terme source S_m est volumique et correspond à l'énergie dégagée lors du déplacement des protons à travers la membrane :

$$S_m = \frac{E_m}{\sigma_m} i_m^2 \quad (I.32)$$

avec e_m épaisseur de la membrane (m), σ_m conductivité protonique de la membrane (S/m).

Aux couches de réaction, les termes sources (surfaiques) sont issus de la dissociation moléculaire avec :

$$S_{a,c} = \eta_{a,c} i_{a,c} \quad (I.33)$$

Où $\eta_{a,c}$ surtension d'activation (V) et $i_{a,c}$ densité de courant aux couches de réaction (A/m^2).

d) Les écoulements bi-phasiques

La réaction anodique pendant l'électrolyse de l'eau génère un dégagement gazeux d'oxygène. Un mélange bi-phasique (liquide/gaz) occupe les couches de diffusion et les canaux de distribution anodiques. Cette problématique des régimes bi-phasiques occupe une place centrale dans les réacteurs électrochimiques [141]. Selon les conditions opératoires (vitesse superficielle du gaz, flux molaire de gaz, débit d'entrée du liquide, caractéristiques topologiques des canaux, propriétés physiques du milieu), les régimes de bulles se décomposent en trois classes de régimes hydrodynamiques : les régimes homogènes, les régimes hétérogènes et les régimes de bouchon [135]. Eux-mêmes composés de sous régimes et séparés par des régimes transitoires.

L'écoulement homogène (bubbly Flow) (Figure 10.a) apparaît lors d'une circulation de gaz sous forme de petites bulles en l'absence (majoritaire) de la coalescence¹. Elles sont réparties de manière quasi uniforme avec une vitesse d'éjection régulière, sans formation de paquets ni même de bouchon. Dans le cas des électrolyseurs PEM basse pression, ce régime d'écoulement apparaîtra lors des faibles densités de courant (zone d'activation).

L'écoulement hétérogène (régime transitoire) se compose de bulles de plus grosse taille, avec un début de coalescence. Le comportement du panache sera plus chaotique et pourrait être assimilable à un régime d'écoulement plus chaotique.

1. la coalescence apparaît lorsque deux matières (du gaz dans notre cas) auront tendance à se réunir. Ce phénomène sera piloté essentiellement par la tension superficielle du milieu.

Le régime de bouchon (Slug Flow) (Figure 10.b) est caractérisé par l'apparition régulière de bouchon de gaz de diamètre proche du diamètre de la conduite. Ce régime induit une obstruction des canaux. La figure I.10 montre une représentation des régimes bulleux bubbly flow et slug flow dans le cas d'un écoulement d'eau et d'oxygène vertical.

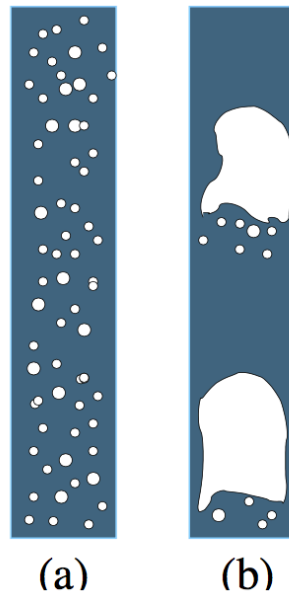


FIGURE I.10 – régimes de bulle : (a) Bubbly flow, (b) Slug flow

En 1996, *Mishima et al.* [90] ont proposé une corrélation du taux de vide gazeux mesuré en fonction de la vitesse de glissement d'un mélange liquide/Gaz. La vitesse superficielle de la phase gazeuse est définie par :

$$V_g = J_g / \alpha_g \quad (\text{I.34})$$

$$V_g = C_0 J + V_{gj} \quad (\text{I.35})$$

Où C_0 le paramètre de distribution bi-phasiques et V_{gj} la vitesse de glissement (m/s) (drift velocity) seront définis pour chaque régime bulleux. En particulier pour le bubbly flow : **bubbly flow**

$$C_0 = 1.2 - 0.2 \sqrt{\rho_g / \rho_l} \quad (\text{I.36})$$

$$V_{gj} = (1 - \alpha_g)^{3/2} \sqrt{2} (\sigma_{tg} \Delta \rho / \rho_l^2)^{1/4} \quad (\text{I.37})$$

Cette corrélation a permis d'obtenir les cartographies représentées à la figure I.11. Ces corrélations sont valables dans le cas d'un électrolyseur PEM, pour différentes

densités de courant, à différents débits d'entrées et pour différentes configurations de canaux de distribution.

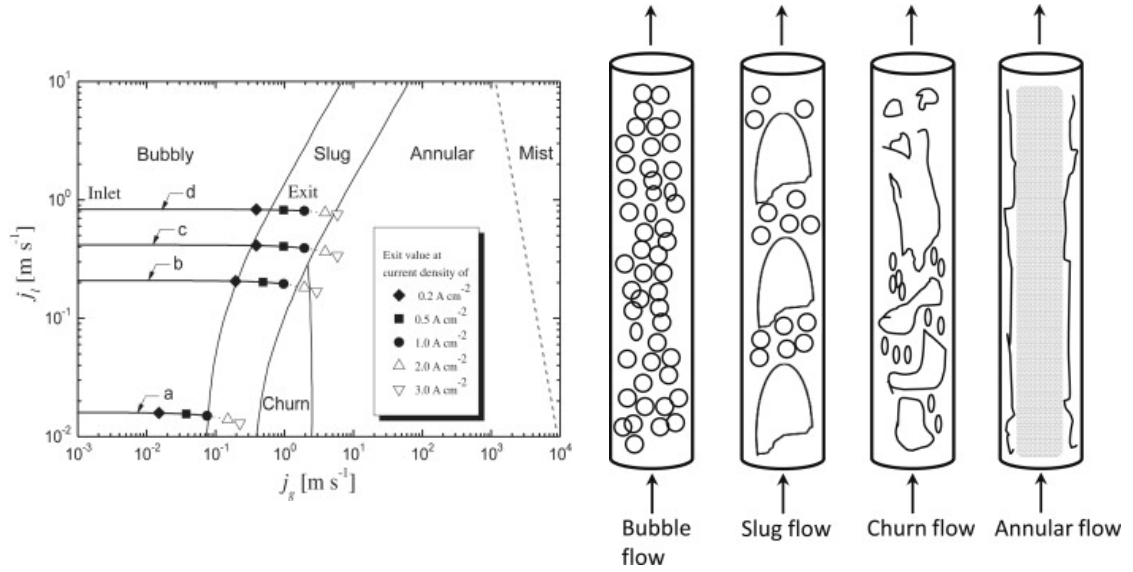


FIGURE I.11 – Cartographie et représentation des régimes bi-phases [90]

i) La modélisation d'un écoulement bi-phases en milieu continu

Modéliser un écoulement à deux phases s'avère être une entreprise difficile et fastidieuse nécessitant une rigueur mathématique et un formalisme rigoureux. Nous proposons ici une liste non exhaustive des modélisations d'écoulement bi-phases dans un milieu non poreux :

Les modèles homogènes (Euler-Lagrange)

Les travaux de *Ishii et al.* en 1975 [57] ont proposé un modèle homogène basé sur les équations de conservation de Navier Stocks [133]. Le fluide bi-phases est considéré comme un fluide à une phase et ayant les mêmes caractéristiques qu'un fluide Newtonien incompressible. Les lois de conservation s'écrivent alors :

Conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}_m) = 0 \quad (\text{I.38})$$

Conservation de la masse de la phase dispersée :

$$\frac{\partial \rho_D}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_D \mathbf{V}_D) = 0 \quad (\text{I.39})$$

Conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial (\mathbf{V}_m)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}_m \mathbf{V}_m) = -\nabla \cdot (\mathbf{p}) + \nabla \cdot \boldsymbol{\phi} + \rho g \quad (\text{I.40})$$

Où \mathbf{V}_m est le vecteur vitesse du centre du mélange ($m.s^{-1}$), \mathbf{V}_m est la vitesse superficielle de la phase dispersée ($m.s^{-1}$), $\rho = \alpha_D \rho_D + (1 - \alpha) \rho_C$ masse volumique moyenne du mélange ($kg.m^{-3}$), ρ_D masse volumique de la phase dispersée, ρ_C masse volumique de la phase continue et τ Tenseur des contraintes moyennes du mélange et α_D taux de vide de la phase dispersée.

La fermeture de ces équations se fait par le biais de la vitesse de glissement V_{gf} , correspondant à la variation de vitesse entre les deux phases dispersées et continues :

$$V_{gf} = V_D - \alpha V_t \quad (I.41)$$

$$V_t = V_m - \frac{\rho_D - \rho_C}{\rho} V_{gf} \quad (I.42)$$

Où $V_t = V_D + V_C$ et V_{gf} obtenue par des lois de comportement semi-empiriques comme celles définies à l'équation I.35.

Les modèles bi-fluides (Euler-Euler)

Les modèles bi-fluides proposent une formulation mathématique (équation de conservation de la masse et du mouvement) résolue pour chaque phase (dispersée et continue). La fermeture et le couplage se font par un terme représentant les interactions et les échanges interfaciaux entre les phases. Plus complexes et plus longs en temps de calcul que les modèles homogènes, les modèles bi-fluides proposeront une description plus fine de l'évolution bi-phasique dans un milieu continu. Ce type de modélisation est adéquat pour la simulation d'écoulement faiblement couplé.

ii) La modélisation d'un écoulement bi-phasique en milieu poreux

Le modèle de Darcy monophasique

Généralement, la description des champs de pression dans un milieu non continu s'obtient grâce à la loi phénoménologique de Darcy[12] :

$$Q = K_D \frac{A}{\mu l} \Delta P \quad (I.43)$$

Où Q est le débit volumique ($m^3.s^{-1}$), K_D est la perméabilité du milieu (m), A est la section de passage (m^2), μ est la viscosité ($kg.(ms)^{-1}$), l est la longueur de la couche diffusion (m), ΔP est le saut de pression (Pa).

Cette loi n'est rien d'autre que la simplification des équations de Navier Stokes (conservation de la quantité de mouvement) en l'absence d'un champ de pesanteur, stationnaire et en négligeant les forces inertielles et à faible nombre de Reynolds ($Re < 1$).

Le modèle de Darcy bi-phasique

Comme mentionné précédemment, la couche de diffusion anodique de l'électrolyseur est composée d'un mélange d'oxygène et d'eau. La conceptualisation de la phénoménologie est ainsi plus complexe. L'évolution en vitesse, pression et concentration de la seconde phase gazeuse dépendra de la distribution des pores de la couche de diffusion et du comportement de la phase liquide. Ainsi, toute tentative de modélisation monophasique est donc erronée et non adéquate. Les travaux de Niesser et al. [95] proposent une extension de la loi de Darcy monophasique. Pour chaque phase on peut écrire :

$$V_n = \frac{K_n}{\mu_n} \cdot \nabla P_n \quad (\text{I.44})$$

Où $n = g, l$ pour la phase gazeuse ou la phase liquide
la perméabilité k_n est obtenue par la relation :

$$K_n = K_{rn} K \quad (\text{I.45})$$

Où K_{rn} est dépendant du taux de vide gazeux α_g .

Afin de fermer le système, nous introduirons la notion de pression capillaire :

$$P_c = P_l - P_g \quad (\text{I.46})$$

Cette pression capillaire sera fonction du taux de vide gazeux $P_c = P_c(\alpha_g)$.

Le modèle de diffusion équivalente

Dans le cas d'un mélange à faible taux de vide ($< 15\%$), la littérature propose des modèles de diffusion équivalente [82] [123] :

$$\nabla D_\alpha^{eff} (\nabla \alpha_g) = 0 \quad (\text{I.47})$$

Cette description macroscopique de la diffusion du taux de vide à travers la couche de diffusion est pilotée essentiellement par le coefficient de dispersion D_α^{eff} (m^2/s). Ce coefficient englobera d'une part les données topologiques de la couche de diffusion (porosité et géométries) et d'autre part les données physiques de la couche de diffusion (température et pression).

Il est à noter que pour la suite des travaux, notre choix se portera sur le modèle de diffusion équivalente à la couche poreuse (cf eq I.47). Le choix de ce type de modèle est justifié par la simplicité de l'approche ainsi qu'un coût de calcul moins important que pour le modèle de Darcy bi -phasique (celui-ci n'a été que très peu utilisé dans le cadre de modélisation de couche poreuse relative aux piles à combustible et électrolyseurs).

e) Les nombres adimensionnels

Un nombre adimensionnel est par définition un nombre sans dimension représentant un rapport quantitatif entre différents phénomènes physiques. Leurs utilisations peuvent être diverses et variées. Tout d'abord, un nombre adimensionnel renseignera de la prépondérance (ou pas) d'un phénomène par rapport à un autre dans le cas d'une problématique physique ou multi-physiques (ex : effet de la gravité par rapport aux effets dus à la viscosité dans le cas d'écoulement, les effets convectifs par rapport aux effets conductifs dans le cas de transfert de chaleur). Toutefois, en modélisation analytique, les nombres adimensionnels permettent de simplifier des mises en équation différentielles et d'obtenir des expressions analytiques voire même des solutions analytiques selon des cas linéaire et résolvable. En outre, dans les modélisations numériques, certains paramètres tels que la porosité, la tortuosité, la densité de courant d'échange sont utilisés comme paramètres de calibrage [115] [50] [20] [3] [7]. Cela abouti parfois à des quantités non réalistes ou peu vérifiables (ie la densité de courant d'échange i_0). L'introduction de nombres adimensionnels permet de pallier cette problématique, clarifier le calibrage et d'apporter de la cohérence à la démarche de validation [5]. Nous proposons dans cette section un tour d'horizon non exhaustif des nombres adimensionnels utilisés dans les modélisations analytiques adimensionnelles des piles à combustible et des électrolyseurs PEM.

i) Le nombre de Reynolds Re

Le nombre de Reynolds est communément utilisé en mécanique des fluides pour quantifier les régimes d'écoulement. Mise en évidence par Osborne Reynolds en 1883 [117], il représente le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses. Son apparition est due à l'adimensionnement des équations de quantité de mouvement. Le nombre de Reynolds se définit par :

$$Re = \frac{VD_h}{\mu} \quad (\text{I.48})$$

Où V est vitesse caractéristique du fluide étudié ($m.s^{-1}$), D_h est la longueur caractéristique (m) et μ est la viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)

- Dans le cas d'un écoulement de Stokes, le nombre de Reynolds sera très petit ($Re < 1$). Nous obtiendrons la simplification des équations de conservation du mouvement et nous aboutirons sur la loi phénoménologique de Darcy.
- En géométrie fermée, pour le cas d'un écoulement laminaire le nombre de Reynolds est de $Re < 2000$.
- En géométrie fermée, dans le cas d'un écoulement turbulent le nombre de Reynolds sera $Re > 2000$

Il est à noter que les canaux de distribution sont généralement dimensionnés de telle sorte que l'écoulement soit toujours laminaire (c'est-à-dire que $Re < 2000$).

En effet, un écoulement laminaire assurera des pertes de charge moins importantes et un accès aux couches de diffusion homogène.

ii) Le nombre de Nusselt N_u

Le nombre de Nusselt est utilisé dans des problématiques d'échanges thermiques. Il apparaît comme le rapport entre les échanges convectifs et les échanges conductifs [74].

$$N_u = \frac{hD_h}{k} \quad (\text{I.49})$$

Avec h coefficient d'échange convectif ($W/m^2.K$), D_h diamètre ou longueur équivalentes et k coefficient d'échanges conductifs ($W/m.K$).

Dans le cas d'un nombre de Nusselts très grand, les échanges convectifs sont prépondérants par rapport aux échanges conductifs. Dans le cas d'un nombre de Nusselt très petit, les échanges conductifs sont prépondérants devant les échanges convectifs.

iii) Le nombre de Wagner ω_a

Dans la littérature, le nombre de Wagner est généralement employé afin de déterminer les profils de distribution de courant dans des réacteurs électrochimiques [27]. Ce nombre Wagner est le rapport entre la conductivité protonique du milieu et la cinétique électrochimique [138].

$$W_a = \frac{\sigma}{E} \frac{d\eta}{dj} \quad (\text{I.50})$$

Avec σ la conductivité protonique de l'électrolyte ($\Omega^{-1}m$), E la longueur caractéristique (m), et $\frac{d\eta}{dj}$ la variation de la pente de Tafel.

Si $W_a \Rightarrow 0$, la cinétique électrochimique de l'électrode est très rapide, nous parlerons dès lors d'une distribution primaire de courant. Cela signifiera que la répartition de courant sera dominée par la résistance ohmique de l'électrolyte et que la surtension due au transfert de charges sera négligeable. La répartition du courant le long de l'électrode sera considérée comme uniforme.

En revanche Si $W_a \gg 1$ la réaction électrochimique est suffisamment lente. Nous parlerons dès lors d'une distribution secondaire de courant. Nous obtiendrons une répartition de courant le long de l'électrode non uniforme. La surtension due au transfert de charge sera non négligeable.

iv) le nombre de Damkhöler D_a

Le nombre de Damkhöler représente le rapport entre la cinétique électrochimique d'une couche de réaction et le flux du réactif utilisé lors de cette réaction

électrochimique à travers les couches de diffusion [119] [45]. Il peut être utilisé dans le cas d'une pile à combustible. En particulier, pour une certaine plage de densité de courant (haute densité de courant), le flux des réactifs n'est suffisant pour assurer une concentration minimum nécessaire à la continuité de la réaction. Apparaît donc la surtension due à la limitation des réactifs [48].

$$Da = \frac{kCL^2}{D_{\text{réactif}}} \quad (\text{I.51})$$

Où k est la constante de réaction, C est la concentration du réactif (mol.m^{-3}), $D_{\text{réactif}}$ est le coefficient de diffusion du réactif ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Pour assurer une bonne réaction électrochimique, il faut nécessairement un grand nombre de Damkhöler ($Da > 10$).

Il est à noter que l'on retrouve dans la littérature [48] le module de Thiele π . Ce nombre adimensionnel est le nombre de Damkhöler à la racine au carré.

$$\pi = \sqrt{Da} \quad (\text{I.52})$$

Dans le cas d'un électrolyseur de type PEM, nous faisons l'hypothèse que la couche de diffusion est totalement saturée en eau. Ainsi, le nombre de Damkhöler n'est pas utile. Cependant, il serait intéressant de pouvoir déterminer des nombres adimensionnels représentatifs des phénoménologies limitantes des électrolyseurs PEM. En particulier, le flux diffusif et le flux électro-osmotique qui impactent l'état d'hydratation de l'électrolyte et donc de sa résistance membranaire. Nous proposons dans le chapitre « modélisation analytique » un nombre similaire au module de Thiel axée cette fois-ci à la membrane.

v) Le nombre de Peclet massique Pe

Le nombre de Peclet massique représente le transfert par diffusion par rapport au transfert par convection. Dans le cas d'une pile à combustible, il est généralement employé pour décrire la diffusion de l'oxygène dans la couche de diffusion par rapport au transfert convectif dans les canaux de distribution [21].

$$Pe = \frac{u_{O_2} h_c / L_c}{D_{\text{eff}O_2} / h_{pm}} \quad (\text{I.53})$$

Où u_{O_2} la vitesse de transport de l'oxygène (m/s), h_c la hauteur des canaux (m), L_c la longueur des canaux (m), $D_{\text{eff}O_2}$ le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche poreuse (m^2/s) et h_{pm} la hauteur de la couche poreuse (m).

2) Verrous et challenges technologiques

Plusieurs verrous technologiques ne permettent pas l'expansion et la commercialisation des électrolyseurs PEM (E-PEMs). Les challenges scientifiques et technologiques relatifs aux mono-cellule E-PEMs dans les années à venir seront [20] :

- La réduction et/ou le remplacement des métaux nobles dans les couches catalytiques par des catalyseurs moins coûteux, mais tout aussi performants.
- L'optimisation des performances électrochimiques des couches catalytiques.
- Le développement de matériaux bas coût pouvant réduire le coût global du système.
- L'amélioration des propriétés électro-chimico-physiques des membranes échangeuses de protons (durabilité et conductivité protonique).
- Développement de modèle de connaissance représentant les phénomènes physiques présents au cœur de l'électrolyseur et dans les canaux de distribution.
- Développement de système composé de plusieurs cellules (mode stack).

Les travaux de thèse présentés ici s'inscrivent dans la thématique relative au développement de modèle de connaissance.

3) Les électrolyseurs PEM basse pression dans la littérature

Dans cette section nous proposons un état de l'art porté sur l'E-PEM. Cet état de l'art est centré essentiellement sur la modélisation numérique et analytique des E-PEMs et PEMFCs, les caractérisations expérimentales de mono cellule E-PEM et la visualisation des régimes bi-phasiques anodiques.

a) Caractérisation, visualisation et régimes bi-phasiques

Les recherches bibliographiques ont montré que l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances électrochimiques de la cellule E-PEM n'a que très peu été analysée. Nous proposons une approche bibliographique sur la caractérisation électrochimique d'E-PEM basse pression. En particulier, deux articles de visualisation des régimes bi-phasiques ont attiré notre attention :

En 2014 *dedigama et al.*[28], ont effectué des mesures de courbes de polarisation, de mesures impédances électrochimiques par spectroscopies (EIS) et de mesures de températures d'un E-PEM basse pression, d'une membrane Nafion 117. Les caractéristiques topologiques de la cellule sont présentées dans la table ci-dessous :

TABLE I.1 – Données topologiques [28]

Épaisseur de la membrane E_m	184 μm (Nafion 117)
Surface active S_{act}	28 cm^2
Couche active anodique et cathodique	Platine (Pt)
Couche de diffusion anodique et cathodique	Titane feutre de carbone (Ti/C)
Canaux de distribution	Parallèles
Épaisseur des canaux anodique	1.6 mm
Épaisseur des canaux cathodique	2 mm
Profondeur des canaux anodique	2.5 mm
Profondeur des canaux cathodique	2 mm

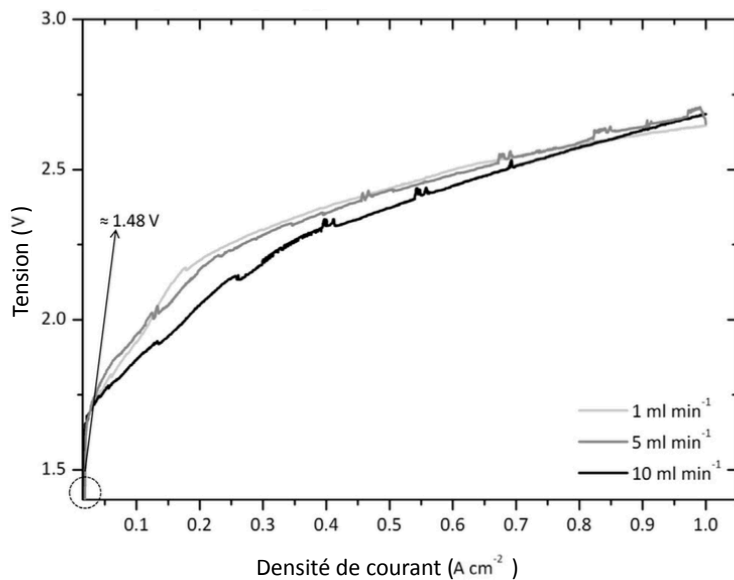


FIGURE I.12 – Courbes de polarisation obtenues à pression atmosphérique, à température ambiante pour différents débits d'eau en entrée [28]

La plaque support anodique de la cellule a été usinée dans du plexiglas afin de visualiser l'évolution des régimes bi-phasiques dans les canaux de distribution en fonction de la densité de courant. Ce type de particularité topologique modifie le comportement thermique et électrique, mais apporte des informations nécessaires vis-à-vis de l'évolution bulleuse de la partie anodique.

À propos de la caractérisation, pour les faibles de débits d'entrée (1 ml/min), la courbe de polarisation est similaire aux courbes de polarisation obtenues lors de l'expérience décrite aux chapitres II (figure II.8). Pour les faibles densités de

courant, nous constatons une légère incurvation significative d'une non-linéarité visible autour de 0.1 A/cm^2 .

Les auteurs ont mesuré la résistance membranaire par le biais de mesure d'EIS. Ils ont constaté une variation de la résistance membranaire durant le procédé électrochimique. L'évolution est d'autant plus importante pour les faibles densités de courant et plus ou moins constante pour les hautes densités de courant.

Associée à ces mesures, l'auteur propose une visualisation des canaux de distribution qui permettent de mettre en avant l'aspect bi-phases de la partie anodique. En particulier, on constate comme régime d'écoulement :

- Un régime mono-phasique apparaissant lors de faible densité de courant (lorsque la réaction de dissociation n'a pas encore eu lieu), se caractérisant par un nombre de Reynolds laminaire et par une présence uniforme d'eau dans les canaux
- Un régime bi-phasique où la réaction de dissociation de l'eau produit un mélange de bulles d'oxygène et d'eau dans le canal.

Pour les hautes densités de courant, nous pouvons constater l'apparition de bouchons d'oxygène corrélés à une limitation de transfert de matière (cf figure I.13).

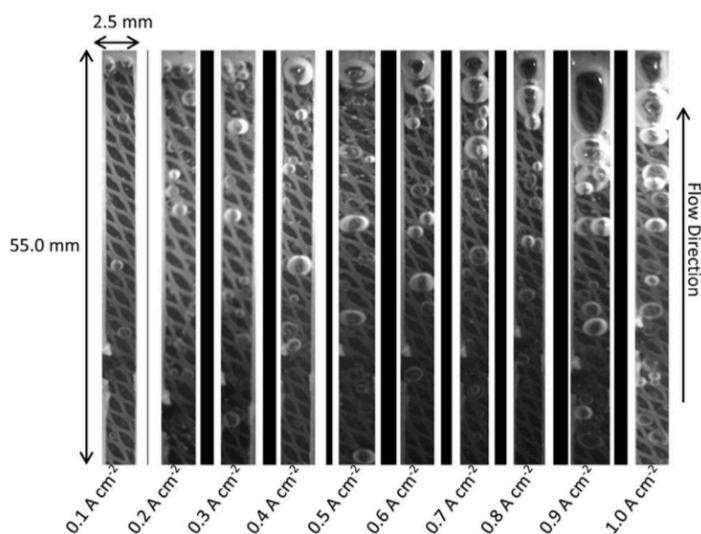


FIGURE I.13 – Régime bi-phasique dans les canaux distribution anodique[28]

Selamet et al. [126] proposent d'analyser la production d'oxygène du côté anodique et l'évolution de l'engorgement de la membrane du au transport d'eau par une technique de visualisation par radiographie à neutrons. L'auteur distingue du côté anodique de l'électrolyseur deux phases d'évolution des bulles d'oxygène :

- Une évolution et une augmentation périodique du nombre de petites bulles se caractérisant par une période de réémergence relativement rapide pour des faibles densités de courant.
- Un nombre de grosses bulles stagnantes dans les pores et limitants durablement les performances de l'électrolyseur pour les hautes densités de courant.

L'article permet de mettre en évidence différents paramètres influents :

- La densité de courant, qui caractérisera le régime d'apparition des bulles (évolution périodique ou stagnante).
- L'augmentation du débit d'entrée de l'eau réduira le taux de bulles du mélange bi-phasique.

b) La modélisation numérique

La modélisation numérique apparaît comme un outil indispensable pour la compréhension des phénomènes multi-physiques présents dans les électrolyseurs PEM. Elle permet d'optimiser et de dimensionner les électrolyseurs PEM à moindre coût tout en permettant de comprendre et de mettre en avant les processus limitants présents lors du procédé électrochimique. La figure I.14 issue de la revue effectuée par *Carmo et al.* [20] en 2013 montre la part des publications accordées à la modélisation numérique des E-PEMs de 1965 à 2010 [106]. Encore mineure durant les années 1990, la modélisation des électrolyseurs a pris réellement son essor durant les années 2000, avec un premier modèle paru en 2002 par *Onda et al.*[106]. Elle est aujourd'hui un réel axe de recherche.

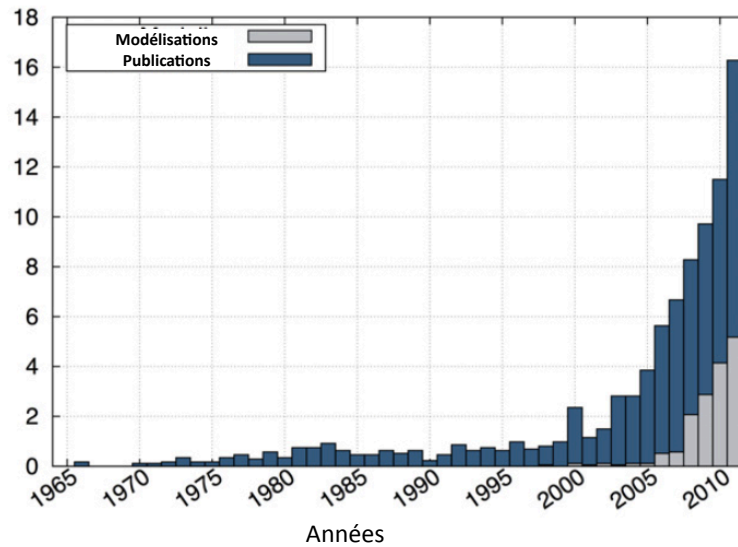


FIGURE I.14 – Pourcentage de publication traitant des électrolyseurs PEM et de leurs modélisations (source : ISI web of knowledge) [20]

i) Stratégies de modélisation

Les stratégies de modélisation se classifient selon certains critères [127]

Approche de modélisation : Les modélisations numériques peuvent être de type empirique, semi-empirique ou théorique. Les modèles de type empiriques sont basés sur des données expérimentales, alors que les modèles théoriques sont basés sur les connaissances fondamentales des phénomènes physiques.

Modèles stationnaires ou dynamiques : Les modèles dynamiques modélisent l'évolution temporelle des phénomènes. Alors que les modèles stationnaires ne considèrent pas les variabilités temporelles.

Le choix des physiques : Le choix des physiques peut être dans certains cas unique ou multiple. Le choix d'une étude multi-physiques permet de décrire finement les phénomènes présents et de représenter au mieux le caractère multi-physiques d'un système. L'approche multi-physiques nécessite néanmoins une connaissance fine des phénoménologies internes, des conditions initiales et font intervenir un nombre de paramètres plus importants.

Dimensions spatiales : L'approche 1D permet de modéliser les flux de masse, de température et de transfert électrique. L'approche 2D rassemble les caractéristiques de la 1D en apportant des informations sur les variations spatiales de ces grandeurs. L'approche 2D est adéquate pour la modélisation des flux de transfert de chaleur et de matière et des concentrations des espèces chimiques. L'approche 3D

est couramment utilisée dans le cas de la modélisation des canaux de distribution et plus globalement dans la modélisation d'écoulement turbulent ou laminaire [93]. Dans le cas de modélisation de l'assemblage membrane électrodes, l'échelle 3D n'est pas nécessaire et la vision 2D ou 1D suffit.

ii) Les piles à combustible de type PEM

Fuller et Newman [41] proposent une modélisation macroscopique bi-dimensionnelle de l'assemblage membrane échangeuse de proton (AME). Dans cet article, le transfert de chaleur et le transfert de matière ont été pris en considération. Une attention particulière a été portée au couplage entre le transfert thermique et le transfert de matière dans le cœur de pile, du fait de l'influence de la température sur la sorption dans la membrane, et de sa teneur en eau.

Yan et col [146] proposent un modèle couplé de transfert de matière et de transfert thermique dans la membrane. L'article met en avant l'influence de la température anodique puis cathodique sur la diffusion de l'eau au sein de la membrane, et de son hydratation. Les résultats montrent une forte influence de la température cathodique et anodique sur l'hydratation de la membrane, ainsi que la non-uniformité de la température dans la membrane lors de forte densité de courant.

Djilali et col [34] proposent une modélisation du cœur de pile s'articulant autour de la diffusion des réactifs, du transport convectif et électro osmotique de l'eau dans la membrane, et des transferts de chaleur dans le cœur de pile. Les résultats obtenus mettent en avant la plus grande fiabilité des résultats en ce qui concerne l'hydratation du cœur de pile en comparaison d'une modélisation isotherme du cœur de pile.

Rowe et Li [118] proposent de manière similaire un modèle unidimensionnel de la PEMFC. Ce modèle se base sur le paramètre d'hydratation de la membrane en considérant un flux d'entrée des réactifs bi-phasique. L'étude s'appuie sur les équations de l'énergie pour la distribution de températures autour de la cellule. Les résultats montrent que les changements de phase de l'eau aux électrodes influent sur la distribution de température. De plus, les températures non-homogènes au sein de la pile associée à une mauvaise humidification des réactifs, auront pour effet d'augmenter la résistance de la membrane et d'endommager les performances de pile.

Mahmah [81] propose une résolution numérique des équations de transfert de chaleur, de masse et de charges dans une membrane poreuse de type Nafion 117. L'auteur considère dans son étude la chaleur due à la convection, la conduction et l'effet joule dus à la résistance de la membrane. La résolution de ces équations donne le profil de température et de concentration d'eau en différents points géographiques de la membrane.

Litster et al. [74] proposent un modèle couplé de transfert de matière et de chaleur d'une micro cellule prenant en compte la convection libre du côté cathodique. L'objectif principal de l'article est de modéliser au mieux la diffusion de *Knudsen* en prenant en compte les interactions entre les réactifs et les pores de la couche de réaction.

T. Berning et al. [15] proposent une modélisation tridimensionnelle d'une cellule type PEMFC associant L'AME et les plaques bipolaires. Cette modélisation prend en compte les distributions des réactifs ainsi que leurs concentrations, les densités de courant, la température et les flux d'eau. Les résultats mettent en exergue un fort gradient de température au sein de la MEA ainsi que son influence néfaste sur les performances de la pile.

Gao et al. [42] proposent un modèle dynamique multi-physique, prenant en compte les problématiques électrique, thermique et fluide d'un système pile à combustible de type PEM. En particulier, les transferts de chaleur pris en compte sont la chaleur générée par l'entropie due à la réaction électrochimique, la chaleur induite par la surtension d'activation et la résistance de la membrane échangeuse de proton, la chaleur due à la conduction, la convection des flux de masse des réactifs, la chaleur due à la convection forcée créée par le système de refroidissement et la chaleur induite la convection naturelle engendrée par le contact plaques bipolaires/air ambiant.

iii) Les électrolyseurs de type PEM

Le modèle de *H.Meng et al.* [62] décrit les processus affectant les performances d'une mono cellule. Les auteurs ont pour cela proposé une modélisation 2D et 3D basée sur une géométrie plane et prenant en compte le transfert de matières à l'AME.

Mazumder et al. [86] ont décrit le transfert de matière ainsi que la cinétique électrochimique a coeur de l'électrolyseur de type PEM. Les principaux résultats de ces travaux ont été de contribuer à la compréhension des mécanismes internes aux électrolyseurs à membrane échangeuse de protons. À titre de comparaison, les modèles de transport de masse sont plus rares et bien moins présents dans la littérature.

Un bilan global d'un électrolyseur basse pression a été proposé par *Garcia-Valverde et al.* [43] De type empirique, les auteurs ont proposé un descriptif de l'électrochimie, du transfert de chaleur et de la production d'hydrogène.

De manière assez similaire *Awasthi et al.* [7], ont publié une étude portant sur la modélisation dynamique afin de prédire les effets de la température et de la pression de fonctionnement sur les performances électrochimiques.

Centrés cette fois-ci sur les canaux de distribution, *Olesen et al.*[102] ont démontré que la géométrie des canaux de distribution et le caractère bi-phasique

de l'anode provoquent une mal-distribution de la température à l'AME.

Nie et Chen [94] ont pu montrer qu'un flux à contre sens apparaissait lors de la génération d'oxygène à l'anode.

À l'échelle microscopique et nanoscopique, *Fernando et al.* [103] ont développé un modèle multiphysique transitoire basé sur la cinétique électrochimique aux couches catalytiques et la dégradation de celle-ci. Néanmoins, aucun bilan de masse n'est développé dans cet article.

c) La modélisation analytique

La modélisation analytique est par définition la résolution mathématique des équations différentielles représentant les phénoménologies internes présentes au sein d'un système donné. Couplée à cela, l'approche adimensionnelle permettra d'obtenir un ensemble d'équations différentielles sans dimension avec pour paramètres des nombres adimensionnels. Ces nombres adimensionnels sont représentatifs des phénomènes physiques. En particulier, dans le cas d'un électrolyseur PEM les phénomènes limitants seront :

- La diffusion protonique à la membrane et à la couche catalytique
- La diffusion de l'eau à la membrane
- La cinétique électrochimique aux couches catalytiques
- le transport electro-osmotique à la membrane

L'approche adimensionnelle permet de discuter des valeurs moyennes et des répartitions spatiales des densités de courant, des surtensions, des teneurs en eau et de la résistance membranaire. Nous proposons ici un tour d'horizon des approches de modélisation analytique axées essentiellement sur piles à combustible :

Jeng et al. [61] propose une résolution analytique du transfert de matière, de la cinétique électrochimique et du bilan de charge à la couche catalytique et la couche de diffusion cathodique. Néanmoins les travaux n'apportent aucune information sur le transfert de matière à la membrane ainsi que sur son état d'hydratation. Les auteurs proposent une approche phénoménologique basée sur des nombres adimensionnels π_k , π_d , π_i (théorème de Vachy Busckigam [26]) représentant respectivement le rapport de la densité de courant d'opération sur la densité de courant d'échange et de la chute ohmique sur la surtension globale, de la consommation de l'oxygène aux couches catalytiques sur la diffusion de l'oxygène aux couches de diffusion.

Gyenge [48] propose un étude dense et originale portant sur les nombres adimensionnels présents à l'AME d'une pile à combustible de type PEM par le biais de la méthode de Quraishi-fahidy [113]. Validé expérimentalement, le modèle permet d'obtenir des représentations spatiales des grandeurs telles que la teneur en eau, les surtensions et les densités de courant. Autre aspect intéressant, l'étude présente un panel de nombres adimensionnels propres aux piles à combustible avec notamment

le nombre de Wagner [85] et le nombre de Domkoler [11]. Les descriptions de ces nombres adimensionnels sont fournies au chapitre I section I.1.e.

Plus récemment *Chevalier et al.* [21] ont publié une étude analytique adimensionnelle 2D de l'assemblage membrane électrodes d'une PEMFC basée autour de trois nombres adimensionnels (nombre de Peclet, nombre Damkholer, nombre de Wagner). Validée expérimentalement, l'étude a permis de déterminer des profils de distribution de densité de courant et des expressions de surtension analytique.

il est à noter qu'aucune étude analytique adimensionnelle basée sur les électrolyseurs de type PEM n'a été recensée dans la littérature à l'heure actuelle.

4) Orientation des travaux de thèse

La mise en contexte et l'approche bibliographique ont permis d'extraire plusieurs problématiques. **En tout premier lieu, quels sont les paramètres intrinsèques et opérationnels qui influent le comportement et les performances électrochimiques d'une mono cellule électrolyseur à membrane échangeuse de protons (E-PEM) ?**

De plus, le comportement bi-phasique à l'anode et son influence sur la cinétique électrochimique et sur le transfert de matière de l'assemblage membrane électrodes du côté anodique seront analysés. Une problématique se pose : **Les performances électrochimiques de la mono cellule sont-elles liées à l'écoulement bi-phasique présent dans les canaux de distribution et la couche poreuse anodiques ?**

Pour répondre à ces problématiques, nous adopterons deux approches complémentaires de modélisation validées par le biais d'une approche expérimentale : La première étant basée sur la modélisation numérique et la seconde basée sur une approche analytique.

À propos de l'approche numérique

L'approche numérique permettra de comprendre l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances électrochimiques. Nous décrirons la phénoménologie, les équations prises en compte, les conditions aux limites, les résultats et l'exploitation du modèle du coeur de l'électrolyseur pour les moyennes et petites densités de courant ($[0-0.9 A/cm^2]$ pour le premier cas de validation et $[0-0.5 A/cm^2]$ pour le second de validation).

A propos de l'approche analytique

L'approche bibliographique a montré que la modélisation analytique et les méthodes d'adimensionnement sont actuellement sous-exploitées dans les études portant sur les E-PEMs. Le chapitre analytique proposera une nouvelle approche de quantification des performances électrochimiques basée sur l'approche adimensionnelle et la

résolution analytique des équations différentielles obtenues dans l'AME. En outre, le modèle analytique répondra au même titre que le modèle numérique à la question des paramètres influençant les performances du système et amènera sur une discussion sur les hautes densités de courant et les problématiques d'obstructions induites par l'écoulement bi-phasique dans les canaux. Ce modèle analytique peut être implémenté dans une boucle de contrôle commande. Cet aspect sera détaillé dans les chapitres V de perspectives.

A propos de l'approche expérimentale L'approche expérimentale permettra d'une part de caractériser la mono cellule E-PEM et d'une autre part de valider les modèles numériques et analytiques développés au chapitre III et IV. Par le biais de courbes de polarisation et d'études paramétriques, cette approche définira les paramètres opératoires influents les performances électrochimiques d'une E-PEM. Enfin, des mesures d'impédance électrochimique seront proposées afin d'analyser les phénoménologies internes au coeur des E-PEMs.

Chapitre II: Etudes préliminaires

1)	Introduction	61
2)	Descriptifs du banc et de la cellule réversible LE2P (île de la Reunion)	62
a)	Descriptif de la cellule réversible quasi-URFC	62
b)	Descriptif de l'assemblage membrane électrodes (AME)	64
c)	Banc de test et auxiliaires	65
3)	Descriptifs du banc et de la cellule E-PEM à l'Electrochemical Innovation Lab (UCL Londres)	66
a)	Descriptifs de la cellule ITW power	67
b)	Descriptif des auxiliaires	68
4)	Courbe de polarisation	68
5)	Mesures d'impédance électrochimique (EIS)	69
6)	Performances et études paramétriques de la cellule réversible	71
a)	Allure de la courbe de polarisation et phénoménologie	73
7)	Performances et études paramétriques de la cellule ITW (Electrochemical Innovation Lab)	74
a)	Courbe de polarisation	74
b)	Influence de la température de fonctionnement T_{el}	75
c)	Influence du débit d'entrée	76
d)	Mesures d'impédance électrochimiques (EIS)	79
8)	Discussion	84
a)	Amélioration du banc d'expérience LE2P	84
b)	Étanchéité de la mono cellule	84
c)	Travaux de modélisation	86

1) Introduction

Dans ce chapitre, sont décrites deux campagnes de mesures expérimentales réalisées au laboratoire d'énergétique électronique et procédés sur un électrolyseur basse pression à membrane échangeuse de protons (E-PEM) à cathode asséchée et à l'Electrochemical Innovation Lab (UCL Londres) sur électrolyseur basse pression à cathode humidifiée. Nous proposerons un descriptif des cellules utilisées et des appareils auxiliaires utilisés. L'objectif principal sera de caractériser les E-PEMs basse pression à l'aide de courbe de polarisation (i-V) et comprendre la phénoménologie interne du coeur de la mono cellule.

Afin de déterminer les paramètres impactant les performances électrochimiques du système, nous effectuerons des études paramétriques vis-à-vis de la température de fonctionnement T_{el} et du débit d'entrée H_2O .

Enfin, nous discuterons des résultats et des difficultés rencontrées lors de cette phase expérimentale. Cette discussion sera le point de départ des travaux de thèse qui seront essentiellement basés sur les observations obtenues lors de ces campagnes de mesure.

2) Descriptifs du banc et de la cellule réversible LE2P (île de la Reunion)

a) Descriptif de la cellule réversible quasi-URFC

La cellule réversible allie deux modes de fonctionnement (le mode pile à combustible et le mode électrolyseur). Cette cellule a été développée pendant la thèse du Dr Chiu Tan [132]. Comme le montre les figures II.1 et II.2, la cellule est composée de trois compartiments. La combinaison du compartiment bleu (water splitting chamber) et rouge (hydrogen chamber) correspond au mode électrolyseur et la combinaison du compartiment vert (oxygen chamber) et du compartiment rouge (hydrogen chamber) au mode pile à combustible. Il est à noter que le compartiment rouge sera selon le mode considéré soit comme anode (mode électrolyseur) ou soit comme cathode (mode pile à combustible).

Contrairement aux piles réversibles classiques de types URFC [46], la pile réversible Quasi-URFC a un compartiment pour chaque mode de fonctionnement, piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et électrolyseur à membrane échangeuse de protons (E-PEM). Cet ajustement topologique augmente la compacité et apporte une réduction de volume globale. Le principal avantage de ce type de cellule réside dans sa compacité et dans la réduction des surfaces catalytiques. Cette réduction induira un coût global moins important. L'annexe A

décrit les mises en plans de la mono cellule quasi-URFC.

Néanmoins, les résultats obtenus en mode électrolyseur bien que prometteurs sont encore en deçà des performances "normales" d'un électrolyseur basse pression commercial.

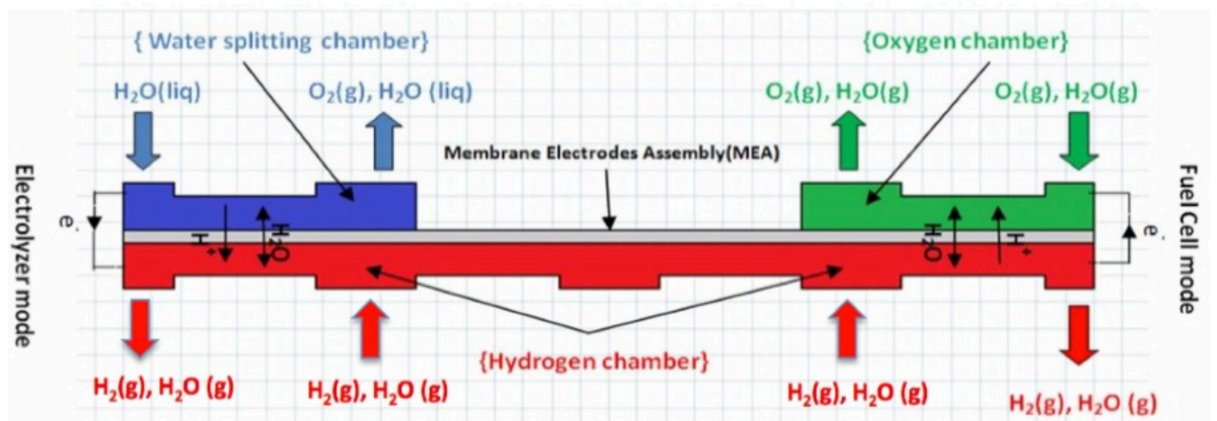


FIGURE II.1 – Représentation schématique de la cellule réversible [132]

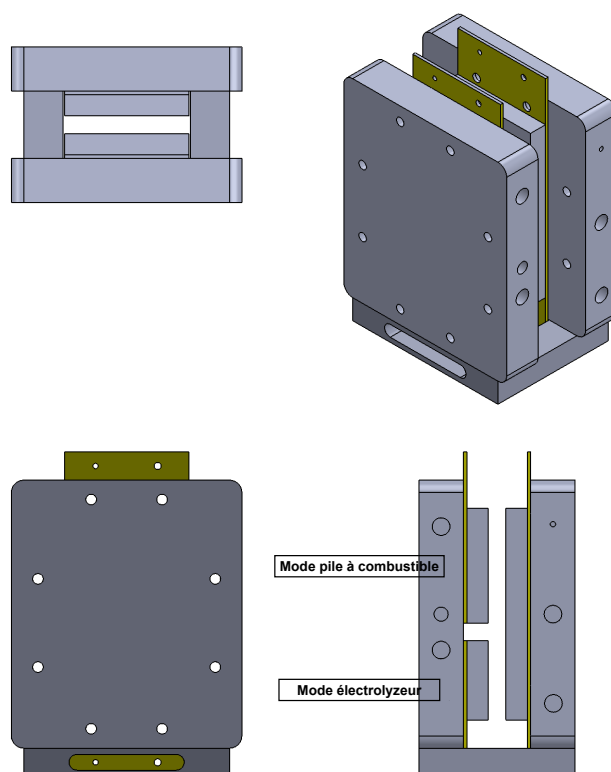


FIGURE II.2 – Représentation numérique de la cellule réversible

b) Descriptif de l'assemblage membrane électrodes (AME)

l'Assemblage membrane électrodes (AME pour le mode électrolyseur a été fourni par la société Paxitech. La surface active relative au mode électrolyseur est de 18 cm^2 et la membrane de type Nafion 115 d'épaisseur de $125 \mu\text{m}$. À l'anode, le catalyseur utilisé est de L'iridium Ir de chargement de 1 mg.cm^{-2} et à la cathode du platine recouvert de carbone (Pt/C 40%) d'un chargement de 0.5 mg.cm^{-2} . La couche de diffusion anodique est en titane (Ti) d'épaisseur de $200 \mu\text{m}$ alors que la couche de diffusion cathodique est en feutre de carbone d'épaisseur de $270 \mu\text{m}$.

Les canaux de distribution anodiques et cathodiques (cf annexe A) sont usinés en graphite EDM200 et de type serpentin (cf figure I.3), d'une profondeur de 0.7 mm et d'une épaisseur de 1 mm .

Les plaques collectrices de courant et les plaques supports sont usinées

en Aluminium (cf annexe A). Le choix de l'aluminium repose essentiellement sur ses caractéristiques de bonne tenue mécanique et son faible coût. Généralement, les plaques collectrices de courant sont en or percolé. Ce matériau a une meilleure conductivité électrique, mais s'avère être plus coûteux. Dans le cas d'une première démarche expérimentale, notre choix s'est porté sur de l'Aluminium.

Le tableau 2.1 donne le recapitulatifs des données topologiques :

TABLE II.1 – Paramètres physiques de la cellule réversible

Épaisseur de la membrane E_m	125 μm (Nafion 115)
Surface active S_{act}	18 cm^2
Couche active anodique	Iridium (Ir)
Couche active cathodique	Platine et carbone (Pt/C)
Couche de diffusion anodique	Titane feutre de carbone (Ti/C)
Couche de diffusion cathodique	Feutre de Carbone (C)
Canaux de distribution	Serpentin
Épaisseur couche de diffusion anodique	200 μm
Épaisseur couche de diffusion cathodique	270 μm
Épaisseur des canaux anodique	1 mm
Épaisseur des canaux cathodique	1 mm
Profondeur des canaux anodique	0.7 mm
Profondeur des canaux cathodique	0.7 mm

c) Banc de test et auxiliaires

La figure II.5 montre le banc de test utilisé lors de la phase expérimentale. Il est composé d'un générateur électrique DC de 30 A max (générateur électrique, d'une pompe pour la circulation de l'eau en entrée anodique (pompe à eau), de résistance chauffante pour la régulation de la température de fonctionnement, d'un voltmètre (Mesure de tension), d'un système d'acquisition et d'un logiciel (Cassy instruments). Le côté cathodique sera asséché et sera connecté à un tuyau en Teflon pour l'évacuation de l'hydrogène.

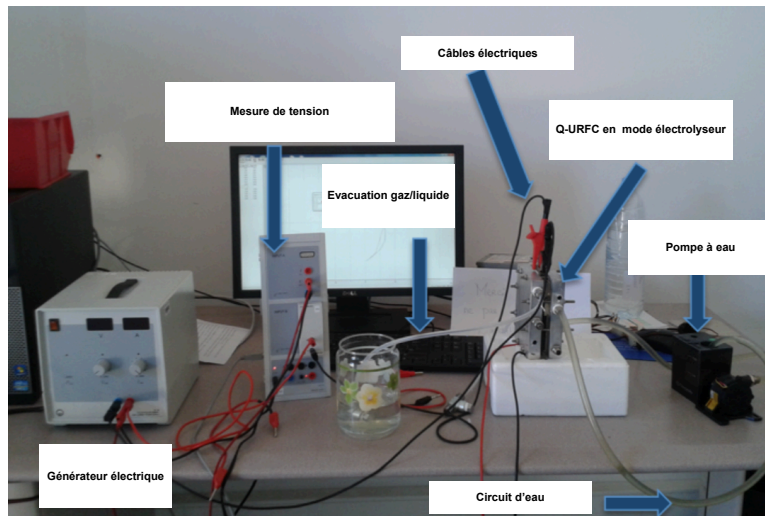


FIGURE II.3 – Banc de test du LE2P



FIGURE II.4 – Resistance chauffante

3) Descriptifs du banc et de la cellule E-PEM à l'Electrochemical Innovation Lab (UCL Londres)

Dans cette section, nous proposons une description des tests effectués à l'Electrochemical Innovation Lab. Ces mesures ont été réalisées avec le soutien du doctorant Jude Masajan, de Dr Ishanka Dedigama et de Pr Dan Brett. Cette campagne expérimentale à été réalisée pour la validation du modèle numérique développé au chapitre III. Étant donné son aspect commercial, les performances observées sont bien en dessus des performances obtenues par la cellule réversible (section I.2).

a) Descriptifs de la cellule ITW power

La cellule électrolyseur utilisée a été fournie par la société ITW power. L'assemblage membrane électrodes est composé d'une couche catalytique en platine de chargement 3 mg.cm^{-2} à la cathode (Pt) et d'iridium de chargement de 3 mg.cm^{-2} à l'anode (Ir). La membrane est de type Nafion 117 et d'une surface active de 8 cm^2 . Afin d'optimiser les performances du système, un procédé d'activation a été mis en application. En effet, nous avons imposé une circulation d'eau deionisée à l'anode et à la cathode du système pendant 18h pour l'humidification de l'assemblage membrane électrodes. Afin d'activer les catalyseurs, nous avons imposé un courant de 1 A/cm^2 pendant 18h aux bornes de la cellule.

TABLE II.2 – Paramètres physiques de la cellule ITW power

Épaisseur de la membrane E_m	187 μm (Nafion 117)
Surface active S_{act}	8 cm^2
Couche active anodique	Iridium (Ir)
Couche active cathodique	Platine et carbone (Pt/C)
Couche de diffusion anodique	Titane feutre de carbone (Ti/C)
Couche de diffusion cathodique	Feutre de Carbone (C)
Canaux de distribution	Grille mesh

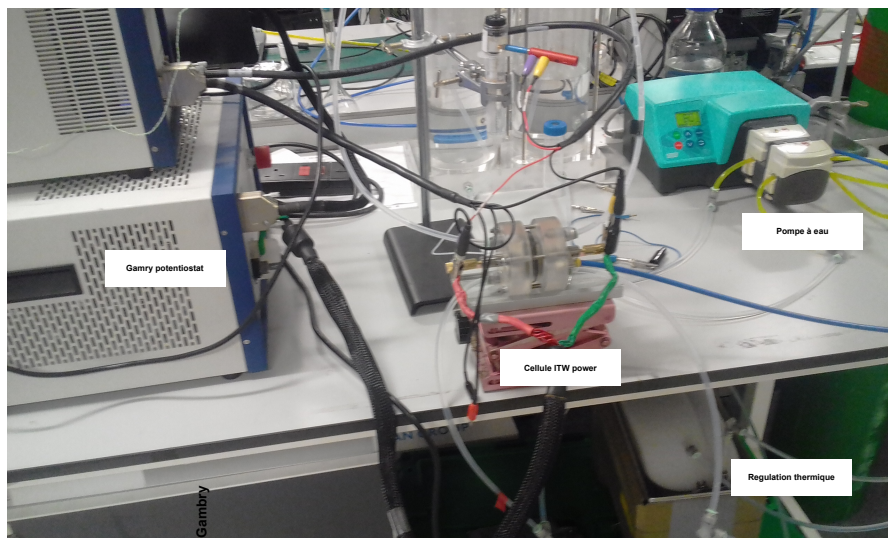


FIGURE II.5 – Banc de test de l'UCL

b) Descriptif des auxiliaires

Comme le montre la figure II.5 la circulation de l'eau à l'anode et à la cathode ont été fournis par une pompe péristaltique (Watson Marlow) ayant la possibilité de faire varier le débit d'entrée entre 50 *ml/min* et 120 *ml/min* (Pompe à eau).

La température de la cellule est régulée via la régulation de la température d'eau anodique et cathodique par le biais d'un réservoir chauffant (Régulation thermique).

La caractérisation de la cellule et les mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées grâce à un Gamry Potentiostat paramétré avec une mesure de tension-courant effectuée toutes les 0.1 A. L'EIS est réalisée en imposant une tension dans une plage de fréquence allant de 100 kHz à 0.01 Hz avec une amplitude de 10 mV avec 5 fréquences par décade. Les mesures d'EIS ont été effectuées pour différents points de courant allant de 0.01 $A.cm^{-2}$ à 1.75 $A.cm^{-2}$.

4) Courbe de polarisation

La section suivante propose un rappel théorique sur les courbes de polarisation des électrolyseurs PEM (E-PEMs). Outil de diagnostic généralement employé, les courbes i-V permettent de quantifier les sources d'irréversibilité et de réversibilité stationnaires, présentes lors du processus électrochimique.

En particulier, nous pouvons décrire quatre indicateurs remarquables permettant de caractériser les E-PEMs :

- **L'ordonnée à l'origine (la tension réversible)** : correspond à la tension théorique que l'on aurait en l'absence de toute forme d'irréversibilité (pertes).
- **Les faibles densités de courant (la zone d'activation)** : Correspondant aux pertes énergétiques induites par la dissociation moléculaire de l' H_2O à l'anode et la réassociation moléculaire des protons (H^+) à la cathode. On estime généralement la surtension d'activation η_{act} comme prépondérante pour cette plage de densité de courant.
- **Les moyennes densités de courant (chute ohmique)** : Correspondant aux pertes énergétiques induites par le déplacement des protons dans la membrane. On estime couramment la chute ohmique η_{ohm} prépondérante devant la surtension d'activation η_{act} pour cette plage de densité de courant.
- **Les hautes densités de courant (zone de bouchonnement)** : Dans la littérature, on retrouve très peu d'interprétation systématique de cette partie de la courbe de polarisation. Cette zone serait corrélée à l'apparition de bouchonnement et d'obstruction des canaux de distribution par les bulles d'Oxygènes anodique. [32] [58]. Nous choisirons de nommer cette surtension η_{bulles} .

À partir de ces 4 types de pertes énergétiques, nous définirons la tension de la cellule U_{cell} par la somme des surtensions et de la tension réversible.

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{bulles} \quad (\text{II.1})$$

La figure II.6 montre la représentation théorique d'une courbe de polarisation pour un électrolyseur PEM à pression atmosphérique. Il est à noter que la surtension bulleuse η_{bulles} n'est pas représentée sur ce graphique.

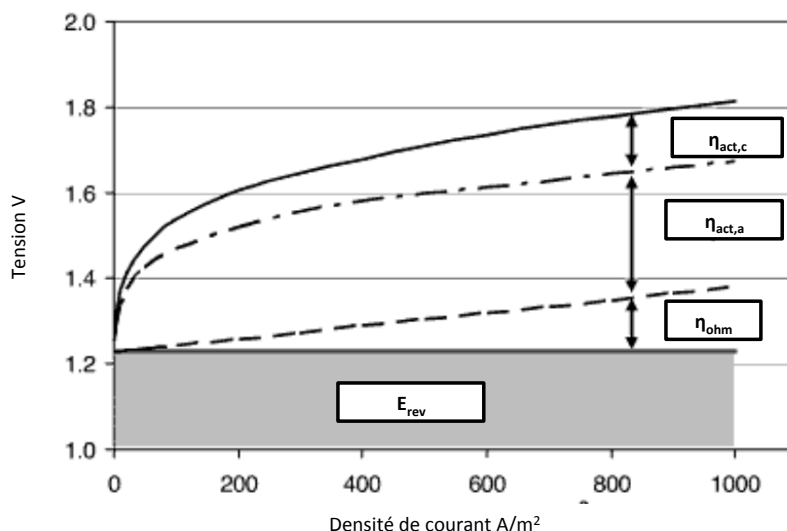


FIGURE II.6 – Courbes de polarisations théoriques d'un électrolyseur PEM basse pression

Les mises en équation relatives aux surtensions sont traitées dans les chapitres de modélisation numérique et analytique (chapitre III et chapitre IV).

5) Mesures d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance (EIS) est un outil puissant, permettant d'obtenir un grand nombre d'informations sur un système donné. Établie en premier lieu dans le but de développer la théorie des systèmes électriques, elle permet aujourd'hui de modéliser, d'analyser et de mesurer les caractéristiques des systèmes électrochimiques [80].

Le livre de référence de Andrzej Lasia [70], décrit les méthodes de caractérisation électrochimiques (EIS) d'un point de vue théorique et applicatif. La figure II.7 issue de ces travaux montre un spectre type d'impédance électrochimique avec une

seule boucle d'impédance. La première interception de la boucle avec l'axe des réels correspond à la résistance de l'électrolyte, le diamètre de la boucle d'impédance sur l'axe des réels correspond à la résistance de transfert de charges.

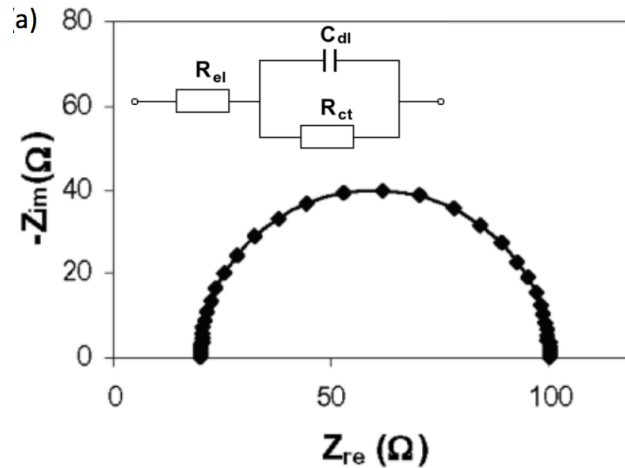


FIGURE II.7 – Spectre d'impédance électrochimique type et son circuit électrique analogue

Pour le diagnostic des piles à combustible de type PEM, la méthode est couramment utilisée pour définir d'une part la phénoménologie interne aux piles à combustible et d'une autre part de quantifier les résistances de transfert de charge, résistance électrolytes, résistance de limitation de transfert de masse. Elle permet aussi de quantifier l'aspect dynamique du système représenté par la capacité de doubles couches des électrodes. La revue faite par *Yuan et al.* [148] liste les études réalisées dans le domaine de la mesure d'impédance pour les piles à combustible. D'après les auteurs, l'EIS permet d'identifier les contributions à l'impédance (pertes) d'une pile à combustible des processus physiques présents aux électrodes.

Pour les électrolyseurs PEM, la quantité d'études de caractérisation électrochimiques est moins importante que pour les piles à combustible.

Dedigama et al. [32] ont effectué une quantification des résistances de transfert de charge, de résistance d'électrolyte et de la résistance de limitation de transfert de masse par le biais de l'EIS. Il est à noter que la résistance de limitation de transfert de masse est attribuée au recouvrement des surfaces actives par l'apparition de bouchons d'oxygènes.

Siracusano et al. ont fait [128] un constat similaire sur un stack d'électrolyseur de type PEM. Cellule par cellule, les auteurs ont quantifié les résistances de transfert de charge, ohmique et de limitation de transport de masse attribuée -au même titre que *Dedigama et al.* - à l'accumulation d'oxygène dans les canaux de distribution anodiques.

Millet et al. [87] ont proposé une analogie électrique de mesures d'impédance obtenue sur un stack d'électrolyseur de type PEM. Il est mentionné une contribution importante du transfert de charge et de la résistance ohmique dans les pertes énergétiques. Cependant, la résistance de limitation de transport de masse constatée par l'auteur n'est pas constatée sur l'ensemble des cellules (12 cellules).

Nous admettrons prudemment les hypothèses émises par les auteurs suivants qui indiquent que l'apparition de la résistance de limitation de transport de masse est attribuée au bouchonnement d'oxygène dans les canaux de distribution anodique.

Cependant, et comme mentionnée dans les travaux de Jonathan Schilling, la spectroscopie d'impédance est utilisée de manière abusive par l'utilisation de circuits analogues et de calculs complexes [122]. Elle sert dans bien des cas à une interprétation de phénomènes sans maîtrise de la théorie sur laquelle s'appuie cette méthode. Malgré ces sages recommandations, durant ces travaux de thèse les mesures d'EIS obtenues ne serviront pas à la conception de circuits électriques analogues ni de modélisations, mais seront uniquement un appui pour la compréhension phénoménologique de la mono cellule E-PEM pour différentes plages de densité de courant. La perspective d'analyse plus poussée issue des mesures d'EIS sera évoquée dans le chapitre V « perspectives et conclusion ».

6) Performances et études paramétriques de la cellule réversible

La figure II.8 montre les courbes de polarisation obtenues à pression atmosphérique, pour un débit d'eau constant en entrée de 1 ml/min et pour différentes températures de fonctionnement ($T_{el} = 313.15 \text{ K}$, $T_{el} = 333.15 \text{ K}$, $T_{el} = 343.15 \text{ K}$).

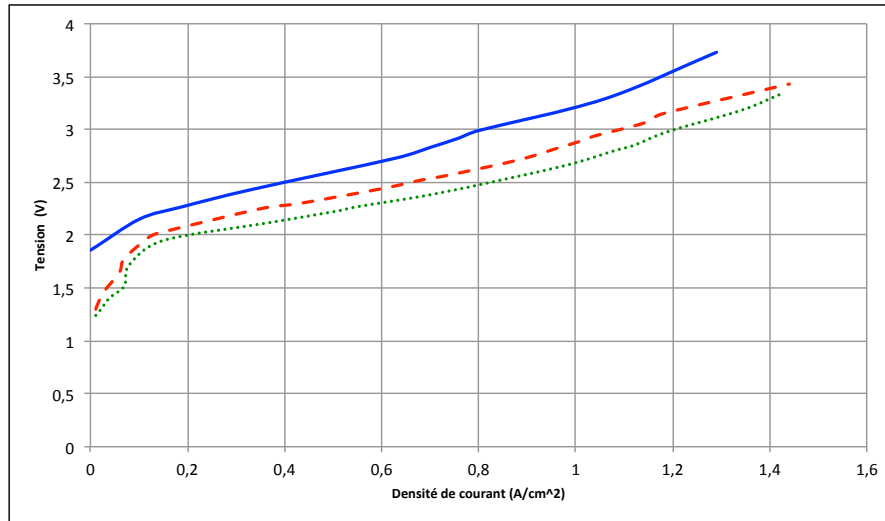


FIGURE II.8 – Courbes de polarisations expérimentales à pression atmosphérique pour - $T_{el} = 313.15$ K, - - $T_{el} = 333.15$ K, • $T_{el} = 343.15$ K

Performances électrochimiques

Une première remarque importante, les performances obtenues sont très éloignées des performances rapportées dans la littérature [20]. Généralement, pour une densité de courant de 1 A/cm^2 , il est obtenu une tension de 2V à température ambiante et pression atmosphérique. Les résultats sont bien inférieurs, avec une tension de 2V et une densité de courant de 0.015 A/cm^2 dans des conditions opératoires similaires. Nous attribuons cela au fait que la cellule n'a pas été optimisée d'un point topologique et en particulier de son étanchéité.

Effet de la température

La température nominale de fonctionnement est un paramètre qui modifie les performances des E-PEMs. Augmenter la température augmente significativement les performances de la mono cellule [84].

Plus précisément, l'augmentation de la température a un impact à la fois sur les pertes réversibles et irréversibles. Son augmentation diminue la tension réversible notée E_{rev} et la cinétique du transfert de charges est améliorée. Cela se traduit par des surtensions d'activation anodiques et cathodiques réduites (notée $\eta_{act,a,c}$). À la membrane, la conductivité protonique est améliorée pour les hautes températures. Cela mène à une chute ohmique notée η_{ohm} réduite.

Dans le cas d'une membrane asséchée, une limite en température de fonctionnement de 368.15 K ne doit pas être dépassée sous peine d'endommager la membrane de manière irréversible [20].

Nous notons une amélioration significative des performances pour une augmentation de la température. Une augmentation des performances sur la courbe de

polarisation se traduit par une translation globale de la courbe vers le bas. Plus la cellule est performante et plus les valeurs de tension relevées pour les différentes plages de courant seront proches de la tension réversible notée E_{rev} . A contrario, plus une cellule est peu performante et plus les tensions relevées sont éloignées de la tension réversible. En outre, le potentiel réversible E_{rev} est significativement réduit comme le montre la table III.3 :

TABLE II.3 – Tension réversible de la cellule réversible à pression atmosphérique

	$T_{el}=35C$	$T_{el}=50C$	$T_{el}=60C$
E_{rev}	1.85 V	1.3 V	1.24 V

a) Allure de la courbe de polarisation et phénoménologie

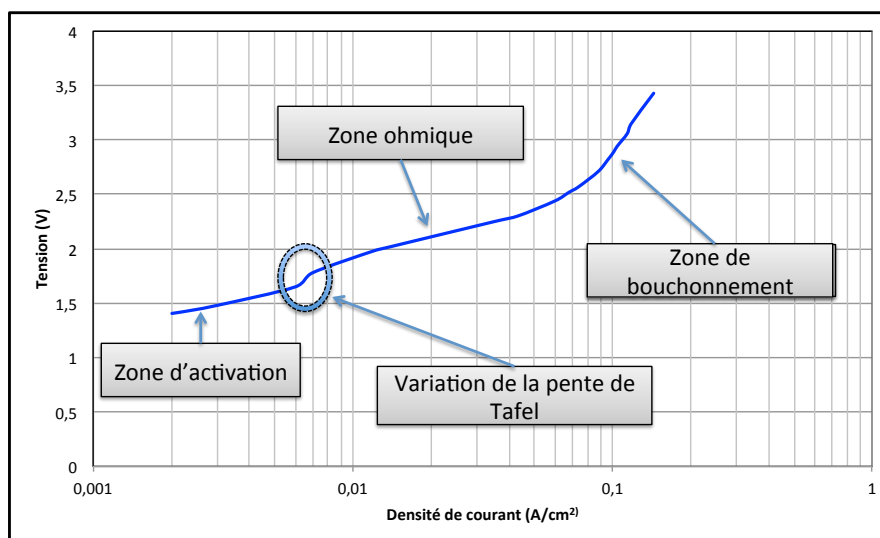


FIGURE II.9 – Courbe de polarisation avec l'échelle logarithmique à pression atmosphérique et température ambiante

La figure II.9 montre les courbes de polarisation avec l'échelle logarithmique pour les densités de courant. Cette représentation met en avant trois zones de fonctionnement que nous nommerons :

- I Zone d'activation (Prépondérance de la surtension d'activation pour les faibles densités de courant)
- II Zone ohmique (Prépondérance de la chute ohmique pour les moyennes densités de courant)

- III zone de bouchonnement (Apparition de bouchons d'oxygènes dans les canaux de distribution pour les hautes densités de courant)

Il est intéressant de remarquer qu'entre la zone d'activation et la zone ohmique, une non-linéarité apparente est visible sur les trois courbes de polarisation intervenant vers 1.5 V. Aussi, nous pouvons noter un changement de la pente de Tafel entre ces deux zones (entourée en bleu). Ce changement intervient dans la zone où la chute ohmique a une contribution sur les performances électrochimiques. Nous émettons l'hypothèse que la non-linéarité constatée sur les courbes de polarisations provient d'un changement brutal de la conductivité protonique de la membrane.

De plus, l'étude paramétrique vis-à-vis de la température (cf figure II.8) montre que des variations de température n'entraînent pas de modification significative de l'allure de la courbe de polarisation. On constate une translation de la courbe de polarisation vers le potentiel réversible, mais l'allure globale de la courbe de polarisation reste similaire. A la vue de ces résultats, nous admettons une première hypothèse : la température ne joue pas un rôle central dans la non-linéarité observée et donc dans l'évolution du comportement bi-phasiques de la partie anodique (changement brutal de la pente de Tafel).

7) Performances et études paramétriques de la cellule ITW (Electrochemical Innovation Lab)

La section suivante présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la campagne de mesure effectuée à l'Electrochemical Innovation Lab. Les études paramétriques ont porté sur l'influence du débit d'entrée du réactif H_2O et de la température de fonctionnement T_{el} sur les performances électrochimiques de la cellule couplées à une campagne de mesures de spectroscopie d'impédance (EIS).

a) Courbe de polarisation

La figure II.10 montre la courbe de polarisation obtenue à pression atmosphérique et température ambiante. Les performances électrochimiques sont très supérieures au premier résultat obtenu au LE2P avec une plage de densité de courant allant de $0 A/cm^2$ à $1.8 A/cm^2$ ($0 A/cm^2$ à $1.2 A/cm^2$ dans le cas de la cellule réversible cf figure II.8). Pour un point de fonctionnement de 1.7 V la cellule produit une densité de courant $0.5 A/cm^2$. Alors que pour un point de fonctionnement de 1.7 V la cellule réversible produit un courant quasi nul en mode électrolyseur. En terme d'allure, on peut distinguer clairement trois zones

de fonctionnement : la zone d'activation entre 0 A/cm^2 et 0.06 A/cm^2 , la chute ohmique entre 0.06 A/cm^2 et 0.4 A/cm^2 et la zone de bouchonnement à partir de 0.4 A/cm^2 .

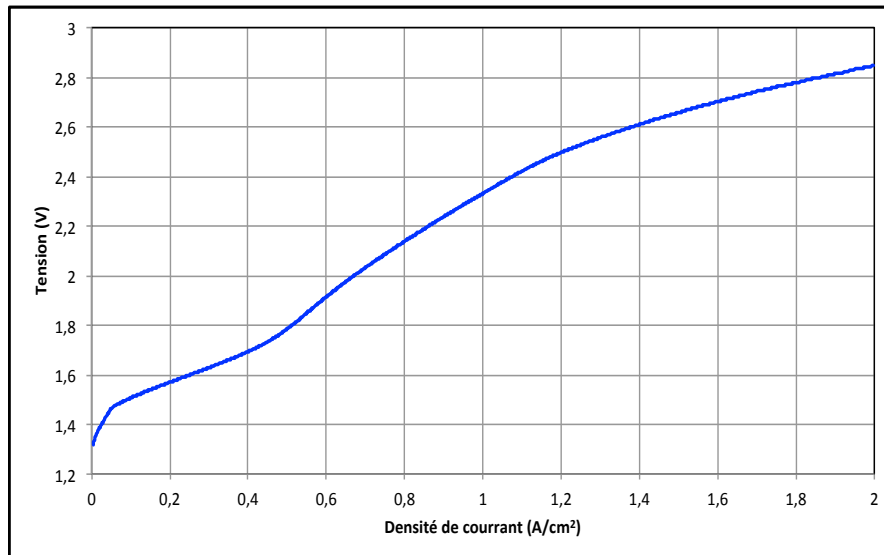


FIGURE II.10 – Courbe de polarisation expérimentale à $T_{el} = 298.15K$, pression atmosphérique et $Q_{in} = 50\text{ml/min}$

b) Influence de la température de fonctionnement T_{el}

La figure II.11 montre l'influence de la température sur les performances électrochimiques de la mono cellule. Comme pour la première expérience, une augmentation de la température modifie significativement les performances du système (cf figure II.8). Plus la température est élevée et plus les courbes de polarisation se rapprochent de la tension réversible E_{rev} . Augmenter la température de fonctionnement, abaisse les besoins énergétiques pour démarrer la réaction électrochimique [98] et améliore la cinétique électrochimique. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats rapportés dans la littérature [79].

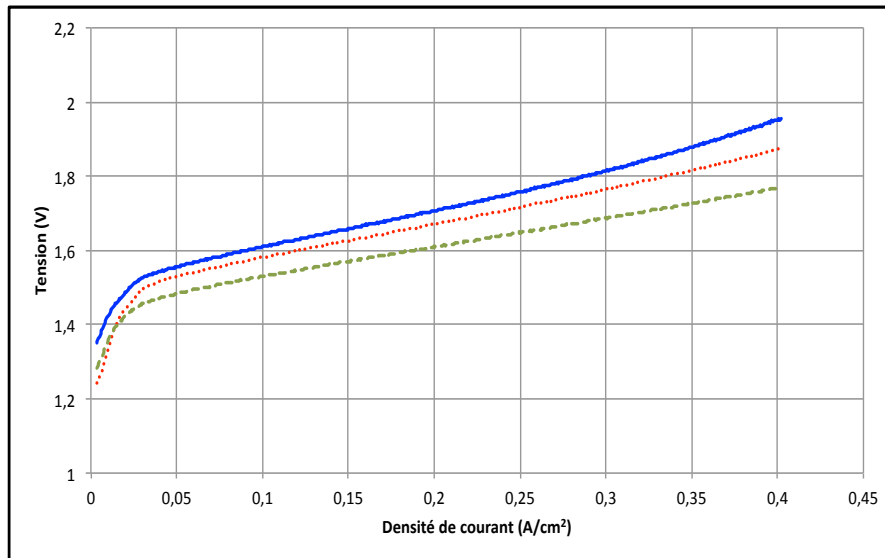


FIGURE II.11 – Courbes de polarisations expérimentales, - $T_{el} = 313.15\text{ K}$, • $T_{el} = 333.15\text{ K}$, - $T_{el} = 343.15\text{ K}$, à pression atmosphérique

c) Influence du débit d'entrée

Les figures II.12 et II.13 montrent respectivement les courbes de polarisation pour différents débits d'entrée à l'échelle décimale et l'échelle logarithmique pour les densités de courant. L'augmentation du débit diminue l'impact du bouchonnement sur les performances électrochimiques de cellule E-PEM. Ces résultats corroborent les travaux entrepris par *Ito et al.* [58] et *Dedigama et al.* [28]. Cependant pour les moyennes et les petites densités de courant (0 à $0,5\text{ A/cm}^2$), le débit ne modifie pas le comportement électrochimique de la mono cellule. Ces résultats sont réalistes du fait que pour les petites et moyennes densités de courant, les surtensions prépondérantes sont respectivement la surtension d'activation et la chute ohmique. Aussi, le bouchonnement n'apparaît a priori que pour les hautes densités de courant. Le débit influence uniquement la zone de bouchonnement.

Augmenter le débit, améliore l'évacuation des bouchons d'oxygènes et limite l'impact de la surtension de bouchonnement η_{bulles} sur les performances. Ces résultats montrent que le débit est un paramètre important pour l'optimisation des E-PEMs fonctionnant à des hautes densités de courant.

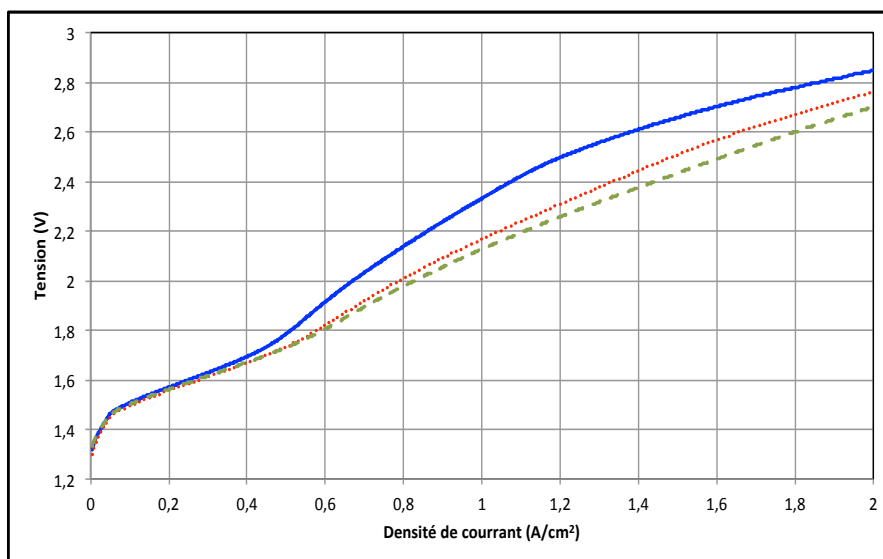


FIGURE II.12 – Courbes de polarisations expérimentales, - $Q_{in} = 50$ ml/min , • $Q_{in} = 60$ ml/min, - - $Q_{in} = 200$ ml/min à pression atmosphérique et température ambiante

La courbe de polarisation à l'échelle logarithmique pour les densités de courant met en avant le décrochage de la courbe de polarisation à la zone bouchonnement. Cette représentation met en avant le fait que la zone de bouchonnement est une zone très peu intéressante d'un point de vue des performances et du rendement électrochimiques. Les zones de fonctionnement correspondant aux moyennes et petites densités de courant seront synonymes de moins de pertes et seront plus efficaces. Si les résultats valident le fait que le débit abaisse l'impact des bouchons d'oxygènes, une augmentation de celui-ci ne pourra en aucun cas empêcher leurs apparitions. En effet, un débit d'eau maximum de 200 ml/min n'empêche pas l'apparition du décrochage, mais atténue uniquement ces effets.

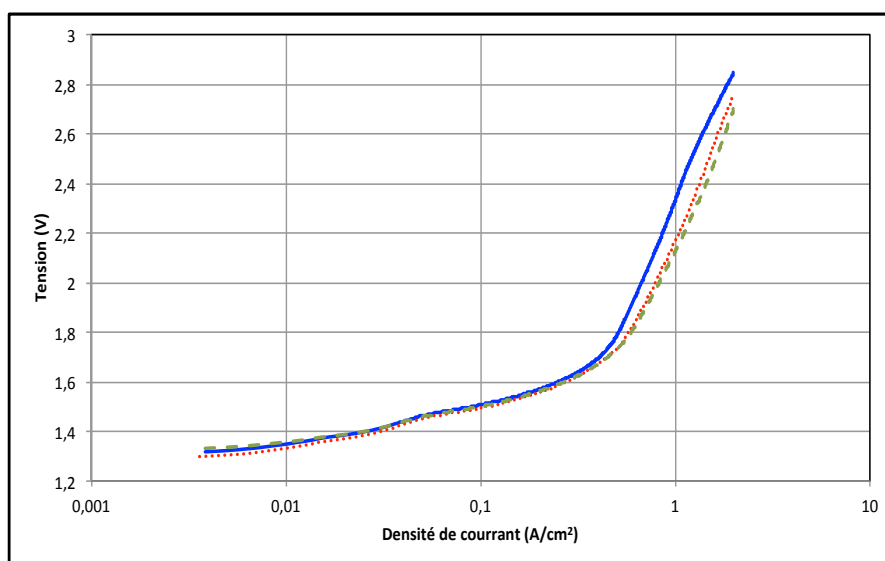


FIGURE II.13 – Courbes de polarisations expérimentales, - $Q_{in} = 50$ ml/min , • $Q_{in} = 60$ ml/min, - - $Q_{in} = 200$ ml/min à pression atmosphérique et température ambiante avec la densité de courant à l'échelle logarithmique

La figure II.14 montre les courbes de polarisation à pression atmosphérique et température ambiante pour la zone d'activation et la zone ohmique ($[0-0.5 A/cm^2]$). Modifier le débit d'entrée n'a pas d'influence significative sur les performances pour cette zone de fonctionnement. Ces résultats mettent en exergue le fait que le débit a une conséquence directe sur la zone de bouchonnement, mais pas sur les zones ohmiques et les zones d'activation. Un fort débit d'entrée d' H_2O est adéquat pour des points de fonctionnement dans la zone de bouchonnement c'est-à-dire pour les hautes densités de courant ($> 0.4 A/cm^2$ pour la cellule ITW).

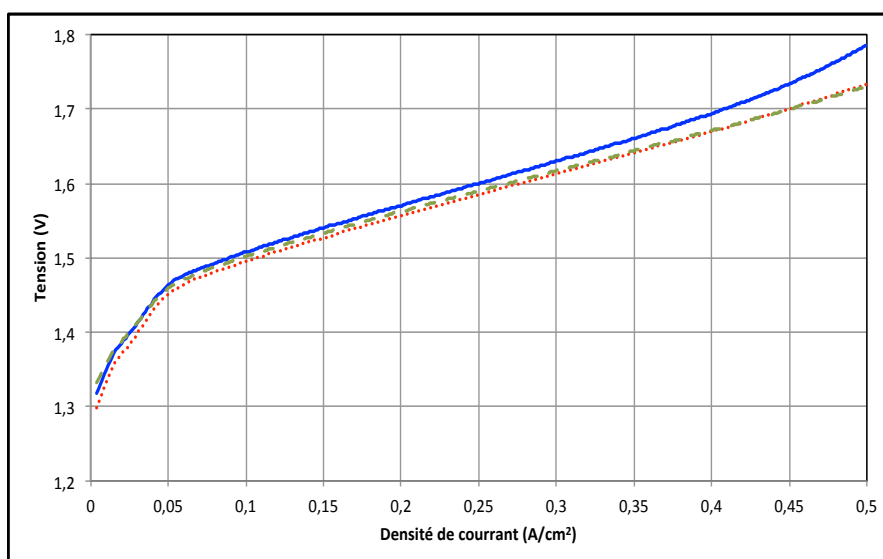


FIGURE II.14 – Courbes de polarisations expérimentales, - $Q_{in} = 50$ ml/min, • $Q_{in} = 60$ ml/min, - - $Q_{in} = 200$ ml/min à pression atmosphérique et température ambiante

d) Mesures d'impédance électrochimiques (EIS)

Les courbes de polarisation donnent des informations sur le comportement électrochimique d'une mono cellule à l'état stationnaire. Cependant, afin de comprendre les phénomènes internes au coeur de l'électrolyseur, d'autres méthodes telles que la mesure d'impédance électrochimique (EIS) sont nécessaires. Les mesures d'EIS ont été réalisées sur 3 plages de densité de courant, les faibles densités de courant ($0-0.08 A/cm^2$), les moyennes densités de courant ($0.05-0.4 A/cm^2$) et les hautes densités de courant ($>0.4 A/cm^2$). D'après les courbes de polarisation (cf figure II.8), les faibles densités de courant correspondent à la zone où la surtension d'activation est prépondérante, les moyennes densités de courant, où la chute ohmique est prépondérante et enfin les hautes densités de courant correspondent à la zone de bouchonnement. Afin d'assurer la validité des résultats obtenus, l'expérience a été soumise à un critère de stabilité définie par Barsoukov et al [10] et utilisé dans la thèse de Kadjo [63]. Les mesures d'EIS ont été réalisées à tension fixe. Avant et après chaque mesure d'EIS présenté en figure II.16, II.17 et II.18, nous avons vérifié que la tension et le courant n'ont pas évolué. Avant et après la campagne de test, des courbes de polarisation ont été obtenues et comparées pour vérifier que les performances électrochimiques de la cellule étaient stables pendant les mesures d'impédance électrochimiques.

i) Mesures D'EIS pour les faibles densités de courant

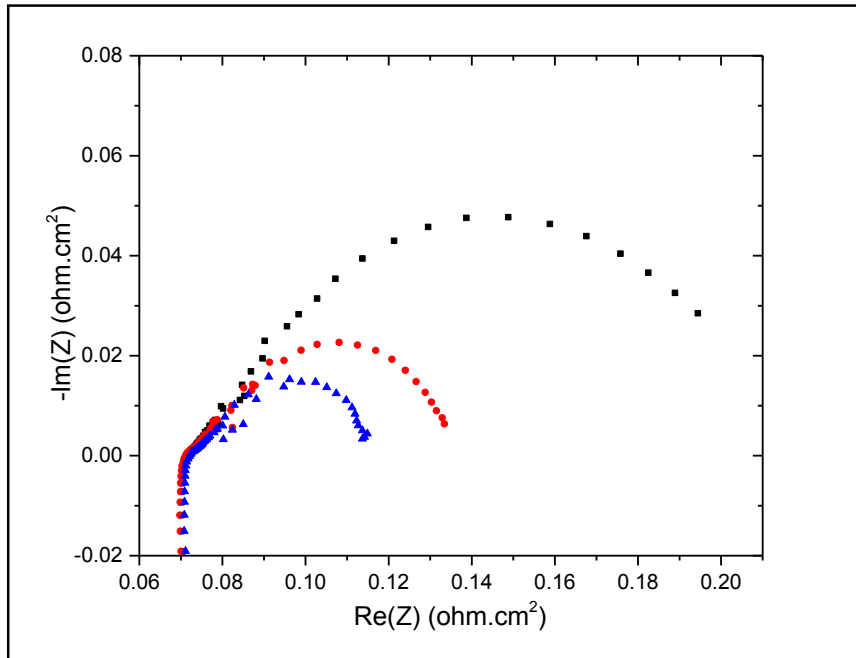


FIGURE II.15 – Mesures EIS pour différentes densités de courant $\blacktriangle i=0.016 A/cm^2$, $\bullet i=0.06 A/cm^2$, $\blacksquare i=0.075 A/cm^2$ à pression atmosphérique et température ambiante

La figure II.15 montre les mesures de spectroscopies d'impédances pour différents points de tension dans la zone des basses densités de courant. L'intersection de l'axe des réels de la courbe de Nyquist correspond à la résistance ohmique totale de la mono cellule (électrodes non comprises). Cette résistance totale est la somme de la résistance protonique de la membrane, des résistances de contact et des résistances électroniques. Lorsque la densité de courant augmente la résistance de transfert de charge (correspondant au diamètre de la boucle d'impédance sur l'axe des réels) augmente. Cela indique une augmentation de la surtension due au transfert de charges à la couche catalytique anodique et cathodique. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [32]. On distingue clairement la présence d'un arc (ou boucle) d'impédance facilement identifiable. L'absence d'un second arc d'impédance tant à montrer que la contribution de la zone bouchonnement lors des faibles densités de courant n'intervient pas.

ii) Mesures D'EIS pour les moyennes densités de courant

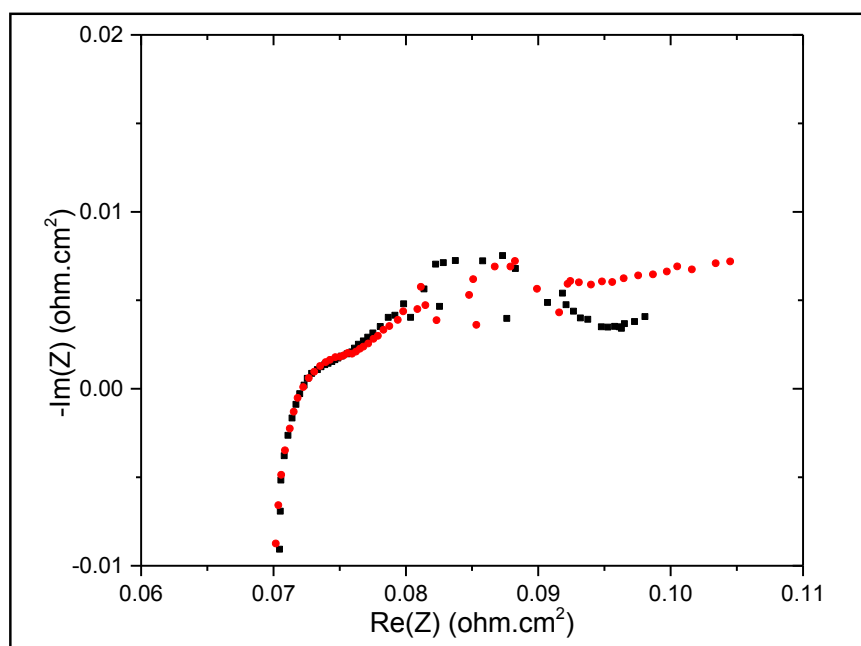


FIGURE II.16 – Mesures EIS pour différentes densités de courant \bullet $i=0.25 \text{ A/cm}^2$, \blacksquare $i=0.18 \text{ A/cm}^2$ à pression atmosphérique et température ambiante

Les boucles d'impédances obtenues et représentées à la figure II.16 sont clairement différentes de celle obtenue lors des faibles densités de courant (cf figure II.15). Les mesures obtenues s'apparentent à une zone de transition. Ni les boucles de transfert de charges et ni les boucles inductives de limitation de transfert de masse n'apparaissent clairement. Nous remarquons le fait que les points de tension relevés coïncident avec une zone de transition bi-phasique venant perturber la phénoménologie et le comportement électrochimiques de la cellule. Ces résultats sont difficilement interprétables. Éventuellement, cette zone correspondrait à une zone de transition.

iii) Mesures D'EIS pour les hautes densités de courant

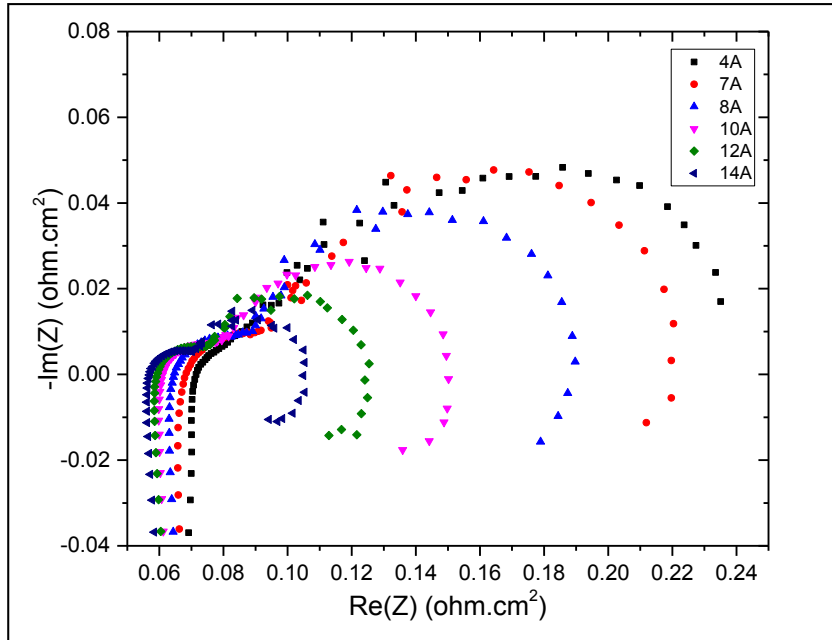


FIGURE II.17 – Mesures EIS pour différentes densités de courant ■ $i=0.5 A/cm^2$, ▲ $i=1 A/cm^2$, ▲ $i=1.25 A/cm^2$, ◆ $i=1.5 A/cm^2$, ▲ $i=1.75 A/cm^2$ à pression atmosphérique et température ambiante

Sur la figure II.17, on distingue clairement l'apparition de deux boucles d'impédances pour les hautes et basses fréquences. La boucle des hautes fréquences correspond aux résistances de transfert de charges alors que les boucles des basses fréquences sont attribuées à la limitation de transfert de masse. Ces résultats montrent que la contribution des boucles due à la limitation de transport de masse est prépondérante pour les hautes densités de courant. Les hautes densités de courant sont les plages de courant pour lesquelles on constate l'apparition de bouchonnement due aux bulles d'oxygène générées et transportées dans les canaux de distribution anodique. Ainsi en vue de ces résultats d'EIS, nous émettons l'hypothèse que les boucles d'impédance aux basses fréquences sont dues à l'apparition de bouchon d'oxygène dans les canaux de distribution. À mesure où l'on augmente la densité de courant, on remarque une diminution du diamètre des boucles d'impédance laissant supposer une contribution de moins en moins importante sur les déperditions énergétiques de la mono cellule. Ce constat corrobore les résultats rapportés dans la littérature [32] [27], qui indiquent que l'augmentation de densité

de courant réduit la limitation de transport de masse (uniquement dans la zone des hautes densités de courant). Ce phénomène est attribué à la dynamique des bulles lors de leur évacuation. Étant donné le manque de recul sur cette phénoménologie nous restera prudent sur ces résultats.

l'hypothèse qui est avancée et issue de ces mesures d'EIS est l'attribution du transport de masse à l'obstruction des bulles dans les canaux de distribution. Cette surtension est notée η_{bubble} dans la suite de ces travaux.

Autre fait remarquable, l'apparition de boucle inductive pour les très basses fréquences. D'après la recherche bibliographique, ce type de représentation d'EIS n'a pas encore été réalisée. Pour les piles à combustible, l'apparition de boucle inductive est associée au phénomène d'empoisonnement des couches catalytiques [139]. La figure II.18 montre les résultats obtenus par les auteurs. L'allure des boucles inductives est semblable aux résultats présentés à la figure II.17. L'empoisonnement des piles à combustible intervient par l'adsorption du monoxyde de carbone sur le platine des couches catalytiques anodiques [108] [147]. Ce phénomène diminue les performances électrochimiques de la pile à combustible de manière quasi réversible. Cependant, pour les électrolyseurs à pression atmosphérique, le manque de connaissance sur l'apparition de boucle inductive ne permet pas pour le moment de comprendre la phénoménologie représentée par l'apparition de ces boucles inductives. Deux hypothèses peuvent être éventuellement émises : Un empoisonnement des couches catalytique ou une influence des régimes bi-phasique sur la mono cellule. Des études sont nécessaires afin de détailler ces deux hypothèses.

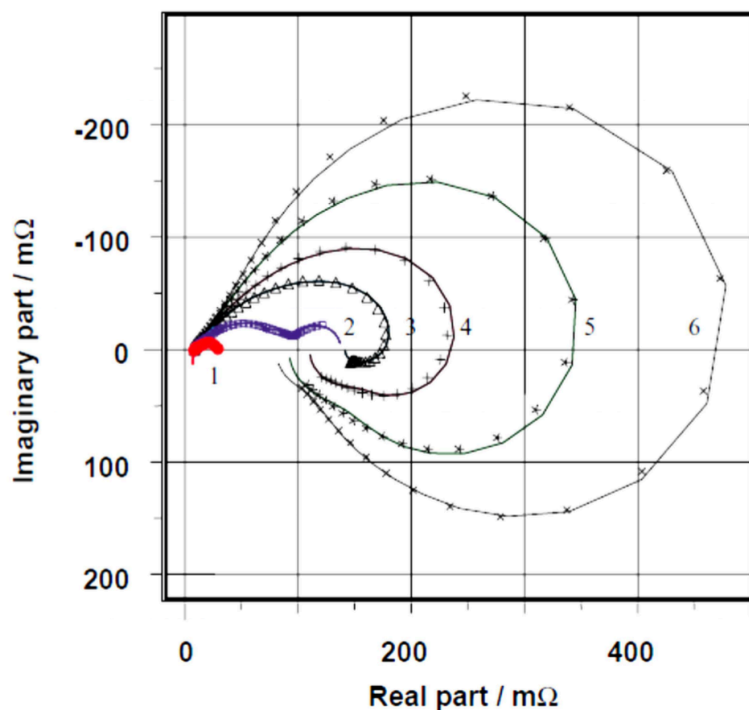


FIGURE II.18 – Mesures d'impédance rapportées par *Wagner et al*[139]

8) Discussion

a) Amélioration du banc d'expérience LE2P

La pompe utilisée lors de la phase de test n'avait pas la sensibilité nécessaire pour pouvoir effectuer des mesures de courbes de polarisation i - V pour différents débits d'entrée. Les résultats obtenus avec la cellule ITW ont prouvé que le débit d'entrée a une influence significative sur les performances électrochimiques pour les hautes densités de courant.

b) Étanchéité de la mono cellule

Plusieurs problématiques ont été mises en exergue avec notamment celle de l'étanchéité du système. En effet, un E-PEM étanche préservera l'intégrité de l'AME et augmentera sa durabilité. A contrario, une fuite de la partie anodique peut s'avérer fatale pour l'AME (cf figure II.19). Elle induit une dissolution des couches

catalytiques et une réduction des surfaces actives. Aussi, le phénomène d'oxydation des plaques supports (cf figure II.20), augmentera la résistance de contact et baissera significativement les performances. Lors des prochaines conceptions, l'étanchéité de la partie anodique sera donc un aspect important à prendre en compte.

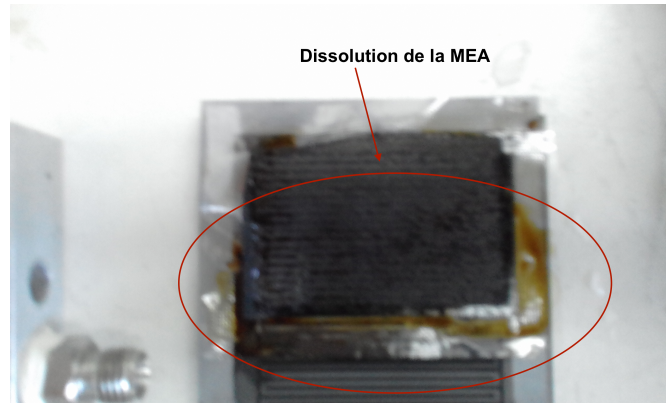


FIGURE II.19 – AME endommagée lors de la phase expérimentale

La figure II.19 montre l'AME extraite de la cellule immédiatement après avoir polarisé cette dernière. En bas à gauche (rond rouge), nous pouvons voir une dissolution des surfaces actives de la partie anodique et de la partie cathodique. Cette dissolution est attribuée à la mauvaise étanchéité de la cellule.

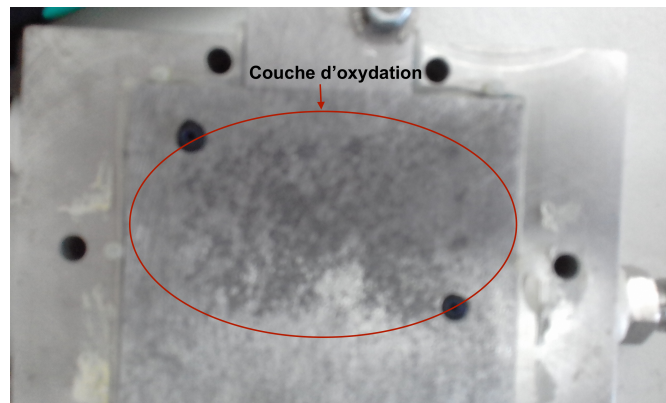


FIGURE II.20 – Oxydation de la plaque collectrice de courant anodique

La figure II.20 montre la plaque support de la partie anodique de la cellule

réversible du LE2P. Une légère couche d'oxydation s'est formée sur cette dernière. En tout état de cause, elle a induit une résistance supplémentaire de la cellule. Cette oxydation est due en partie par la mauvaise étanchéité du système, du au fait que les liaisons entre les plaques supportent et les canaux de distribution n'étaient pas adéquats.

c) Travaux de modélisation

Les campagnes de mesures réalisées au Laboratoire d'énergétique électronique et procédé (LE2P) et de l'Electrochemical Innovation Lab, ont permis de cibler certaines problématiques inhérentes aux électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (E-PEMs) basse pression.

Le premier point porte sur l'étanchéité du système qu'il faut optimiser par une conception fine et centrée sur une circulation de l'eau dans les canaux de distribution optimale. Les liaisons entre les canaux de distribution et l'entrée des plaques supports, se doivent d'être optimisée. Cependant, lors de ces travaux de thèse cette optimisation topologique ne sera pas abordée.

Le second point porte sur la problématique de la circulation **bi-phasiques anodique**. En effet l'analyse bibliographique a permis de retenir plusieurs points que nous jugerons centraux dans la suite de ces travaux :

Pour les faibles et moyennes densités de courant (respectivement zone d'activation et zone ohmique) : L'allure des courbes de polarisation ainsi que les mesures de spectroscopie d'impédance (EIS) rapportées dans la littérature [32] ont montré une non-linéarité et une décroissance de la résistance membranaire. Les visualisations expérimentales indiquent que le changement brutal de résistance membranaire semble être corrélé avec l'évolution des bulles d'oxygène.

Une problématique se pose donc : L'état hydrique de la membrane est-il lié au régime bi-phasique de la partie anodique (mélange Oxygène/Eau) ?

De par la saturation en eau quasi constante de l'anode, cette question est a priori contre-intuitive. Nous pouvons penser en premier lieu que l'état hydrique de la membrane étant constant, la résistance protonique de celle-ci ne fluctue pas ou très peu. Cependant, les caractérisations i-V issues des campagnes de mesures faites au LE2P et l'UCL et les mesures EIS rapportées dans la littérature [32], nous poussent à investiguer sur l'évolution de la teneur en eau à la membrane et l'évolution en température de celle-ci.

Pour les hautes densités de courant (zone de bouchonnement) : Les visualisations de la partie anodique [32] et les données expérimentales (Chapitre II) ont montré un décrochage de la courbe de polarisation corrélée avec l'apparition de bouchonnement (cf figure II.8. Cette hypothèse est confortée par les mesures de spectroscopie d'impédance (EIS) qui indique l'apparition de boucles d'impédances

pour les hautes densités de courant lors des basses fréquences, correspondant à la surtension induite par les bulles d'oxygène η_{bulles} .

Ce constat est d'autant plus problématique que les futures applications stationnaires des E-PEM s'orientent vers des points de fonctionnement dans la zone des fortes densités de courant. Il apparaît donc nécessaire de pouvoir d'une part expliquer l'influence des bouchons d'oxygène dans les canaux de distribution (que nous nommerons par Slug flow régime) et d'autre part déterminer les paramètres intrinsèques et opérationnels pouvant éviter, influencer ou éventuellement retarder son apparition. Une problématique se pose donc : Le comportement électrochimique est-il dégradé par le Slug flow régime et quels en sont les paramètres influents ? Si la littérature a déjà fait état de l'influence du Slug flow régime sur les performances électrochimiques d'un point vu expérimental, il n'y a pour le moment aucun consensus autour de la dénomination de la surtension induite par les bulles et de la quantification mathématique et numérique. La présente étude contribuera à la compréhension de cette zone de fonctionnement (hautes densités de courant), La modélisation analytique quantifiera la surtension induite par l'apparition du Slug flow régime sur les performances électrochimiques.

Il apparaît clairement que l'aspect bi-phasique devient primordial tant d'un point de vue de la compréhension phénoménologique que pour l'aspect de l'optimisation.

Les chapitres suivants vont répondre aux problématiques énoncées ci-dessus par le biais des outils numériques et analytiques. Pour ce faire, nous décrirons la phénoménologie interne à l'AME aux échelles locales et macroscopiques.

Les écoulements bi-phasiques dans les canaux de distribution ne feront pas l'objet de notre étude, nous ne considérerons uniquement que la phénoménologie présente à l'assemblage membrane électrodes.

Chapitre III: Modelisation numérique multi échelles du cœur de l'électrolyseur PEM

1)	Introduction	89
2)	Modèle macroscopique 2D	89
a)	Géométrie 2D considérée et hypothèses simplificatrices	89
b)	Hypothèses	91
c)	Approche électrochimique	92
d)	Transfert de chaleur	97
e)	Bilan de matières aux couches poreuses	99
f)	Champs de pression à la couche de diffusion cathodique	102
3)	Modèle local 1D	103
a)	Géométrie 1D considérée	103
b)	Mise en équation	104
c)	Premier cas le NCB régime	104
d)	Deuxième cas le CB régime	108
4)	Résolution, validation et exploitation du modèle	109
a)	Paramètres physiques et topologiques	109
b)	Processing	110
c)	Validations du modèle numérique	112
d)	Études paramétriques	118
e)	Exploitation du modèle	124
5)	Conclusion	133

1) Introduction

Le présent chapitre propose une description du modèle numérique développé durant les travaux de thèse. L'objectif principal est de modéliser l'influence des régimes bi-phasiques anodique sur les performances électrochimiques d'une mono cellule d'électrolyseur E-PEM (E-PEM). En premier lieu, nous décrirons la phénoménologie du modèle numérique : les hypothèses, les équations bilans, les conditions aux limites, la validation et l'exploitation de notre modèle numérique. Nous avons développé un modèle multi échelles associant une description microscopique de la partie anodique du système (couche de diffusion, couche de réaction et membrane) et une description macroscopique de l'ensemble de l'assemblage membrane électrodes (AME). Les phénoménologies prises en compte seront le transfert de matière à la membrane, le transfert de chaleur, l'électrochimie aux couches de réaction et le flux de matière dans les couches de diffusion.

2) Modèle macroscopique 2D

Le modèle macroscopique 2D de l'AME est similaire en plusieurs points aux modèles physiques présents dans la littérature et développés dans le chapitre de mise en contexte des travaux (chapitre I) [52] [102]. Cependant, l'originalité du modèle macroscopique est dans la quantification du taux de vide gazeux à la couche poreuse anodique par le biais d'un modèle de diffusion équivalente. Aussi, nous considérons uniquement les petites et moyennes densités de courant. Pour ces plages de densité de courant, l'E-PEM, les surtensions prépondérantes seront la chute ohmique et la surtension d'activation. La plage des hautes densités de courant est traitée dans le chapitre IV "modélisation analytique".

a) Géométrie 2D considérée et hypothèses simplificatrices

La figure III.1 montre une représentation de l'AME d'une cellule E-PEM. Le modèle numérique sera appliqué à un motif de cette AME comme le montre la figure III.2

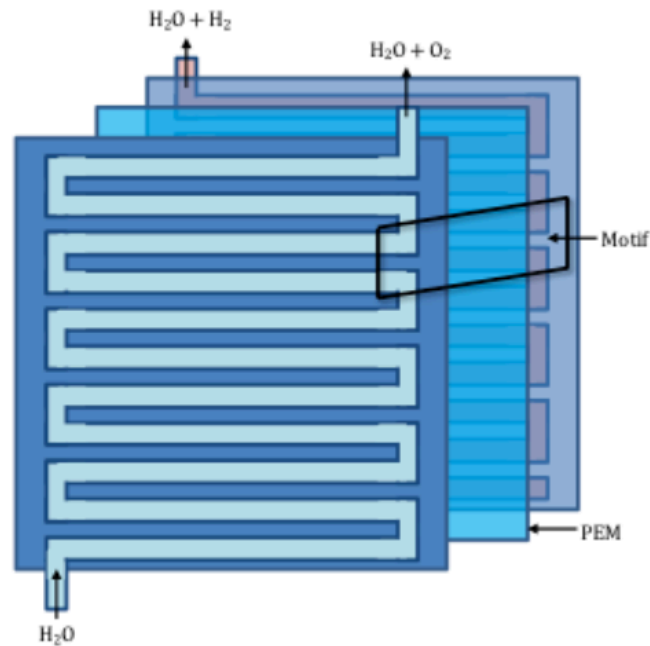


FIGURE III.1 – Représentation du cœur d'électrolyseur PEM

La figure III.2 montre l'ensemble des conditions aux limites prises en considération dans le modèle physique et qui seront décrites dans les sections suivantes. En particulier y sont indiqués les termes sources de chaleur aux couches de réactions S_a , S_c et à la membrane S_m , les flux de matières $N_{H_2O/cons}$, N_{O_2} , N_{H_2} , N_{e_0} , N_{diff} , la tension imposée V_{cell} , les débits d'entrée et de sortie Q_{in} et Q_{out} , le taux de vide gazeux à l'interface canaux de distribution/couche de diffusion α_0 , la pression en sortie et en entrée de couche de diffusion P_{ref} et P_c et des températures du réactif T_{H_2O} et du produit T_{H_2} .

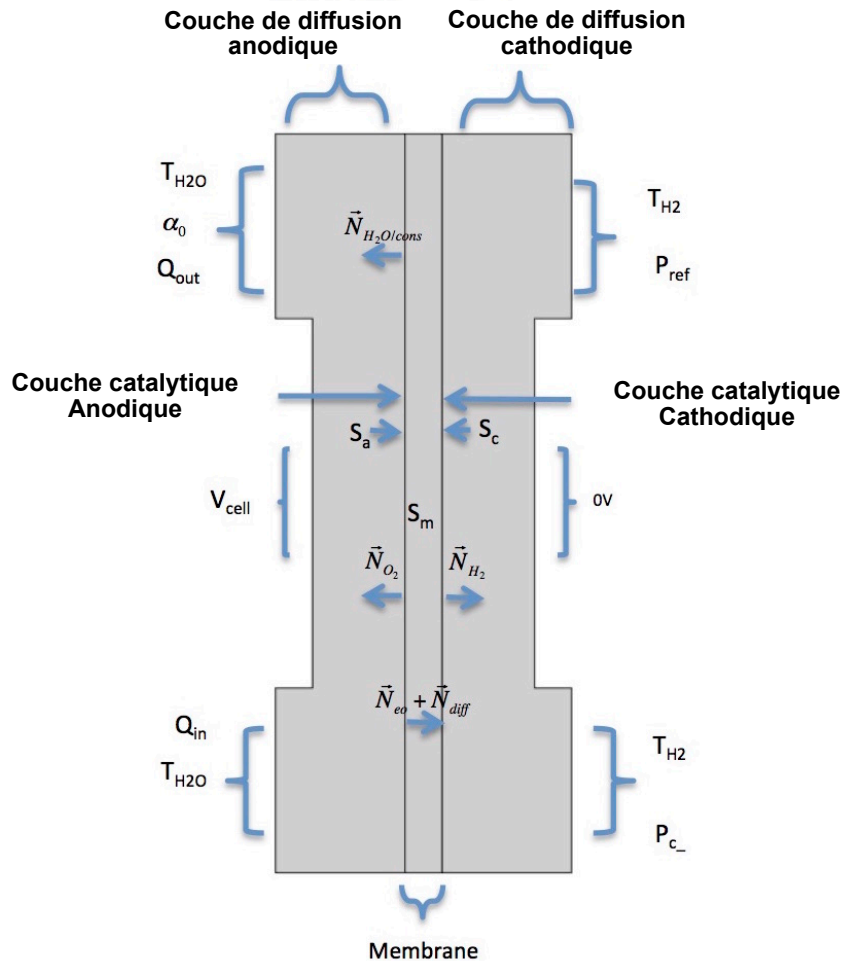


FIGURE III.2 – Représentation schématique d'un élément du cœur d'électrolyseur PEM

b) Hypothèses

Les hypothèses du modèle 2D sont les suivantes :

- Le régime est stationnaire $\frac{d}{dt} = 0$
- On considère un flux de chaleur uniquement conductif
- L'épaisseur de la couche de réaction sera considérée comme négligeable

c) Approche électrochimique

La tension de la cellule est décrite par la somme des tensions réversibles et de la tension irréversible [130].

$$U_{cell} = E_{rev} + \eta_{act,a,c} + \eta_{ohm} + \eta_{bulles} \quad (III.1)$$

le premier terme E_{rev} représente la tension théorique réversible négligeant les des pertes énergétiques, le second terme $\eta_{act,a,c}$ correspond aux surtensions d'activation anodique et cathodique due aux réactions électrochimiques à la cathode et à l'anode, le troisième terme correspond à la chute ohmique. η_{bulles} est la surtension due à l'obstruction des canaux de distribution, cette obstruction anodique est présente uniquement lors des hautes densités de courant [32].

La relation de Nernst prend en compte les effets de la température et de la pression des espèces mises en jeu sur le potentiel réversible [7][13] [22] [69] :

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{(RT_{el})}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (III.2)$$

Où a_{H_2O} l'activité de l'eau (-), P_i la pression d'une espèce chimique O_2 et H_2 (Pa), R la constante des gaz parfaits ($J/molK$), T_{avg} la température moyenne de la cellule (K), F constant de Faraday (C/mol). Si la partie anodique est totalement saturée en eau, l'activité de l'eau devient

$$a_{H_2O} = 1 \quad (III.3)$$

E_{rev}^0 la tension réversible standard de la cellule pour des conditions de fonctionnement standards peut-être obtenue par la relation mettant en jeu l'énergie libre de Gibb's :

$$E_{rev}^0 = -\frac{(\Delta G^0)}{nF} \quad (III.4)$$

Où l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 est défini par le bilan thermodynamique évalué par le biais des enthalpies $H_i(T_0, P_0)$ et des entropies $S_i(P_0, T_0)$ des espèces $i = H_2O, H_2, O_2$ à pression et température de référence [69] :

$$\Delta G^0 = [H_{H_2}(T_0) + \frac{1}{2}H_{O_2}(T_0) - H_{H_2O}(T_0)] - T_0[S_{H_2}(T_0, P_0) + \frac{1}{2}S_{O_2}(T_0, P_0) - S_{H_2O}(T_0, P_0)] \quad (III.5)$$

Généralement, dans le cas d'un électrolyseur PEM basse pression (1 atm), le potentiel réversible s'approche de 1.23 V [87] pour une température nominale de fonctionnement T_{el} de 298.15 K.

On retrouve dans la littérature [83] une expression semi-empirique de la tension réversible définie par :

$$E_{rev} = 1.229 - 0.910 \cdot 10^{-3}(T_{el} - 298) \quad (\text{III.6})$$

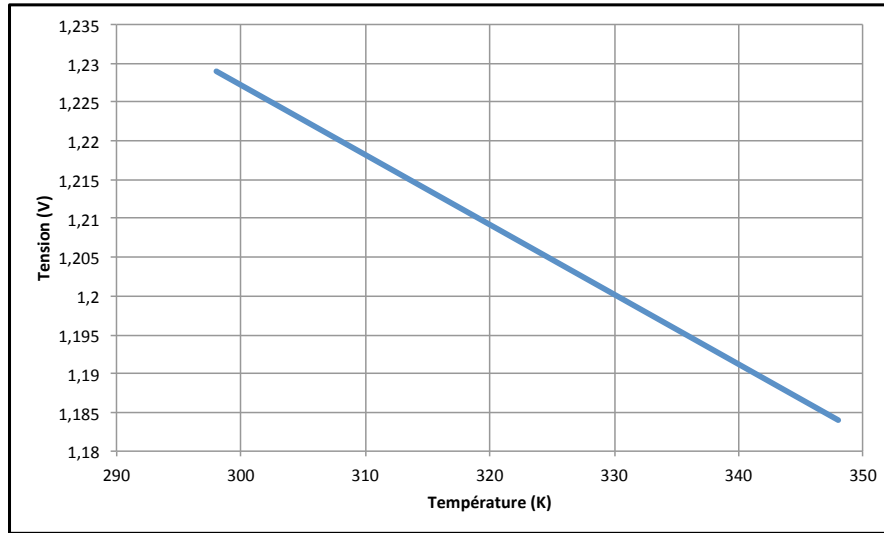


FIGURE III.3 – Tension réversible en fonction de la température nominale de fonctionnement à pression atmosphérique

Plus la température augmente et plus le potentiel réversible baisse. La figure III.3 montre cette dépendance. En d'autres termes, la tension théorique (tension en l'absence de toute forme de perte énergétique) est directement liée à la température nominale de fonctionnement de l'E-PEM. Cette approche conforte les résultats obtenus lors de la phase d'expérience (cf table II.3) avec une tension réversible expérimentale évoluant quasi linéairement avec la température.

i) Surtension d'activation cathodique

La surtension d'activation est l'énergie perdue lors des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques (respectivement la dissociation de la molécule H_2O à l'anode et la réassociation des protons H^+ à la cathode). L'équation de Butler-Volmer appliquée à la cathode donne [96] [20] :

$$\eta_{act,c} = \frac{RT_c}{\alpha_c F} \operatorname{arc} \sinh \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (\text{III.7})$$

La densité de courant d'échange $i_{0,c}$ peut être déterminée expérimentalement ou analytiquement avec la relation [140] [22] [44] [13] [68] :

$$i_{0,c} = i_{0,c,ref} \exp \left[\frac{-EA}{R} \left(\frac{1}{T_{el}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{III.8})$$

Où EA l'énergie d'activation des électrodes, $i_{0,c,ref}$ la densité de courant d'échange mesurée à une température de référence $T_{ref} = 298.15K$.

Cependant, La littérature propose une grande diversité de densité de courant d'échanges i_0 A/cm^2 . Le tableau ci-dessous montre la variabilité des densités de courant d'échanges chez les auteurs ayant traités de la modélisation des E-PEMs :

TABLE III.1 – Densité de courant d'échange anodique et cathodique

Authors	$i_{0,an}$ (A/cm^2)	$i_{0,cat}$ (A/cm^2)
Agbli and al [3]	$1.548.10^{-3}$	$3.539.10^{-2}$
Awasthi and al [7]	$1.0.10^{-6}$ to $1.0.10^{-13}$	N/A
Dale and al [23]	$7.6.10^{-6}$	$1.8.10^{-1}$
Marangio and al [83]	$1.0.10^{-7}$	$1.0.10^{-3}$
Garcia-Valverde and al [44]	$1.0.10^{-7}$	$1.0.10^{-3}$

Cette grande diversité est aussi valable en ce qui concerne les coefficients d'échange électrochimiques. Cependant, la somme de ces coefficients est égale à un [120] :

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \quad (\text{III.9})$$

A l'anode du système, nous supposons que les régimes de bulles impactent les performances électrochimiques. Afin de décrire au mieux cette influence, nous utilisons un modèle local 1D pour la description de la conservation du courant et de la cinétique électrochimique. L'approche physique est décrite dans les sections relatives au modèle local (section modèle local 1D III.3).

La surtension d'activation sera la somme des surtensions d'activation anodique et cathodique :

$$\eta_{act,c,a} = \eta_{act,a} + |\eta_{act,c}| \quad (\text{III.10})$$

ii) Chute ohmique η_m

La chute ohmique est définie par :

$$\eta_m = i_m R_m \quad (\text{III.11})$$

Avec i_m densité de courant traversant la membrane (A/m^2) et R_m la résistance ohmique de celle-ci ($\Omega.m^2$) Définie par :

$$R_m = \int_o^{E_m} \sigma_m dz \quad (\text{III.12})$$

Les modèles de conductivité protonique varient dans la littérature [130] [14] [67] [100] [134] [129] [149]. Les figures III.4 montrent les comparaisons entre les deux modèles les plus utilisés pour la modélisation des électrolyseurs PEM :

Springer et al. [130] :

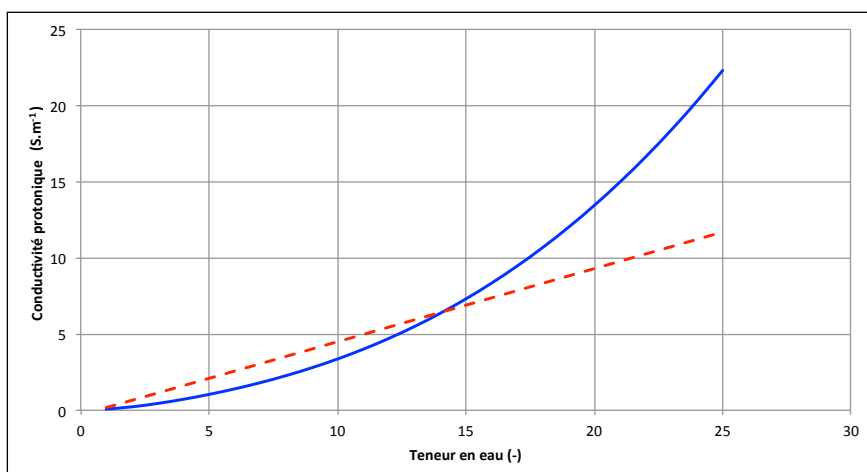
$$\sigma_{H^+} = (0.005139\lambda_m - 0.00326) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{el}}\right)\right] \quad (\text{III.13})$$

de Neubrand [115][67] :

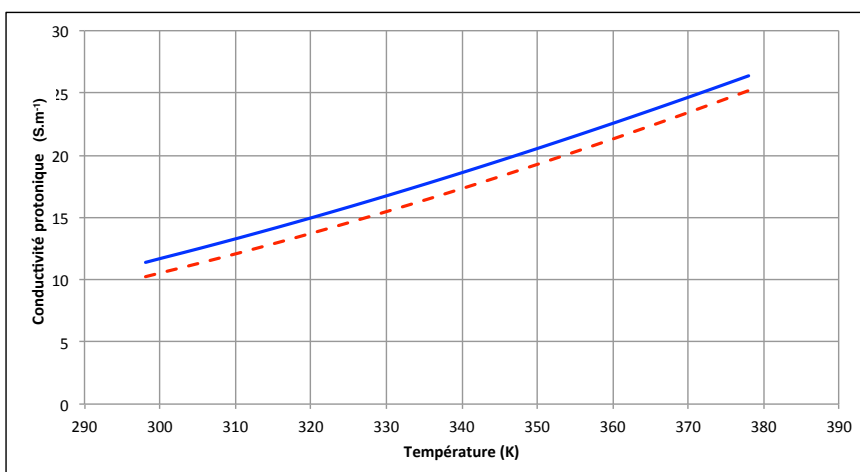
$$\sigma_{H^+} = \exp(-EA(1/T_{el} - 1/353))(0.0013\lambda_m^3 + 0.0298\lambda_m^2 + 0.2658\lambda_m) \quad (\text{III.14})$$

Avec EA énergie d'activation définie par :

$$EA = 2640 \exp(-0.6\lambda_m) + 1183 \quad (\text{III.15})$$



(a)



(b)

FIGURE III.4 – Modèles de conductivité protonique de Springer [130][--]et Neubrand [67][--] d'une membrane Nafion 117 fonction de la température (b) et de son état d'hydratation (a)

Les figures III.4 montrent la comparaison entre les deux modèles de conductivité pour différentes plages de température et de teneur en eau. En ce qui concerne la température, on observe une bonne corrélation entre les deux modèles. Néanmoins pour la teneur en eau, le modèle de Springer diffère de celui de Neubrand en particulier pour les teneurs en eau élevée ($\lambda_m > 15$). Le modèle de Springer aura une sensibilité plus importante à la teneur en eau en particulier pour les états d'hydratation élevés.

d) Transfert de chaleur

L'électrolyse est un procédé énergétique qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique. Le transfert de chaleur au sein de l'AME est un point important pour les performances électrochimiques.

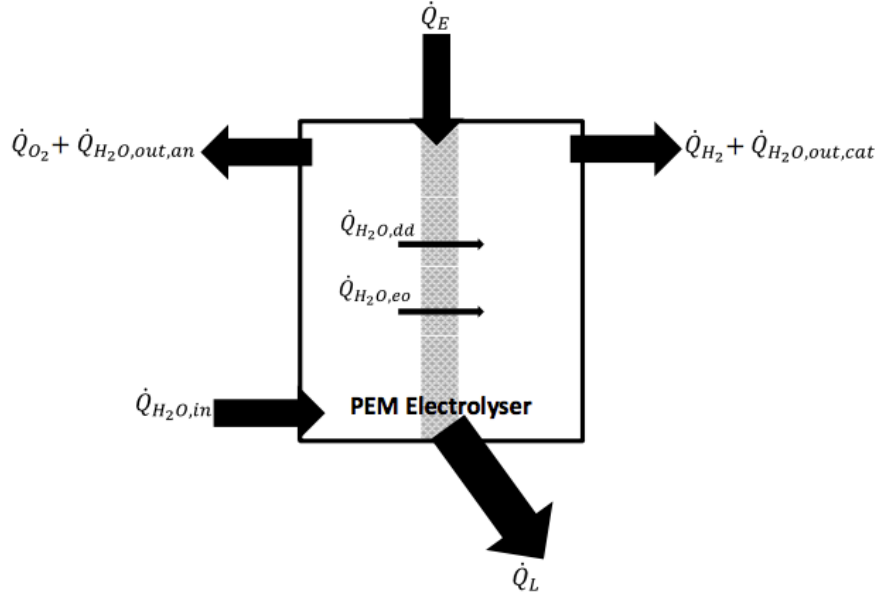


FIGURE III.5 – Flux de chaleur à l'AME

La figure III.5 montre les flux de chaleur traversant l'AME pendant l'électrolyse de l'eau.

Les sections suivantes décriront les mises en équation relatives au transfert de chaleur dans la membrane et dans les couches de diffusion.

A travers la membrane, le transfert de chaleur est décrit par l'équation de la chaleur en mode conduction sans convection appliquée à un solide poreux, les paramètres physiques sont indiqués à la table 3.2.

$$\nabla \cdot (K_m \nabla T) + S_m = 0 \quad (\text{III.16})$$

La diffusion des protons à travers la membrane induira un terme source volumique similaire à un effet Joule :

$$S_m = \frac{e_m}{\sigma_m} i_m^2 \quad (\text{III.17})$$

Où e_m l'épaisseur de la membrane (m), σ_m la conductivité protonique (S/m) définie par l'équation III.14.

La conductivité thermique de la membrane est dépendante de sa teneur en eau et sera définie par :

$$k_m = 0.177 + 3.7e-3\lambda_m \quad (\text{III.18})$$

Où λ_m sera obtenue par la résolution du transfert de matière décrit à la section relative au modèle local (section III.3).

A travers la couche de diffusion anodique, l'équation de la chaleur est appliquée à un fluide incompressible traversant un environnement poreux. Le fluide pris en compte est l'eau sous forme liquide. Étant donné la saturation en eau de la couche de diffusion, les propriétés physiques de l'oxygène ne sont pas prises en compte lors du transfert de chaleur. Les données physiques sont données à la table 3.2.

$$\rho_a^{eff} C p_a^{eff} u \nabla T = \nabla \cdot (K_a^{eff} \nabla T_a) + S_a \quad (\text{III.19})$$

La masse volumique équivalente de la couche poreuse est calculée grâce à la densité de l'eau ρ_{H_2O} , du titane ρ_{ti} et de la porosité de la couche de diffusion anodique ϵ :

$$\rho_a^{eff} = \epsilon_a \rho_{H_2O} + (1 - \epsilon_a) \rho_{ti} \quad (\text{III.20})$$

La capacité thermique équivalente est obtenue avec une relation similaire :

$$C p_a^{eff} = \epsilon_a C p_{H_2O} + (1 - \epsilon_a) C p_{ti} \quad (\text{III.21})$$

La conductivité thermique est obtenue grâce à la relation :

$$k_a^{eff} = \epsilon_a k_{H_2O} + (1 - \epsilon_a) k_{ti} \quad (\text{III.22})$$

La réaction électrochimique induit un terme source S_a . De nature surfacique, il est défini comme une condition aux limites et donné par l'expression (cf figure III.2) :

$$S_a = \eta_{act/a} i_a \quad (\text{III.23})$$

La surtension d'activation $\eta_{act/a}$ sera obtenue par le modèle local.

A travers la couche de diffusion cathodique l'équation de la chaleur est appliquée à un gaz traversant un environnement poreux. Nous ne prendrons pas en compte les transferts de chaleur induits par l'eau à la cathode. Les données physiques seront à la table 3.2.

$$\rho_c^{eff} C p_c^{eff} u \nabla T = \nabla \cdot (K_c^{eff} \nabla T_c) + S_c \quad (\text{III.24})$$

La densité équivalente du matériau est calculée grâce à la densité de l'hydrogène ρ_{H_2} , du titane ρ_{ti} et de la porosité de la couche de diffusion cathodique :

$$\rho_c^{eff} = \epsilon_c \rho_{H_2} + (1 - \epsilon_c) \rho_{ti} \quad (\text{III.25})$$

La capacité thermique équivalente est obtenue avec une relation similaire :

$$C_{p_c}^{eff} = \epsilon_c C_{p_{H_2}} + (1 - \epsilon_c) C_{p_{ti}} \quad (\text{III.26})$$

La conductivité thermique est obtenue grâce à la relation :

$$k_c^{eff} = \epsilon_c k_{H_2} + (1 - \epsilon_c) k_{ti} \quad (\text{III.27})$$

La réaction électrochimique induit un terme source S_c . De nature surfacique il sera défini comme une condition aux limites et donnée par l'expression :

$$S_c = \eta_{act/c} i_c \quad (\text{III.28})$$

La surtension d'activation $\eta_{act/c}$ sera obtenue par l'équation III.7

i) Conditions aux limites

Comme le montre la figure III.2 nous imposons à l'interface des couches de diffusion/canaux de distribution, une température qui est celle de l'espèce produite H_2 à la cathode et celle de l'espèce réactif H_2O à l'anode :

$$T_{int,a} = T_{H_2O} \quad (\text{III.29})$$

$$T_{int,c} = T_{H_2} \quad (\text{III.30})$$

e) Bilan de matières aux couches poreuses

La figure III.6 montre les flux de matières et les concentrations des espèces mises en jeu lors du procédé électrochimique :

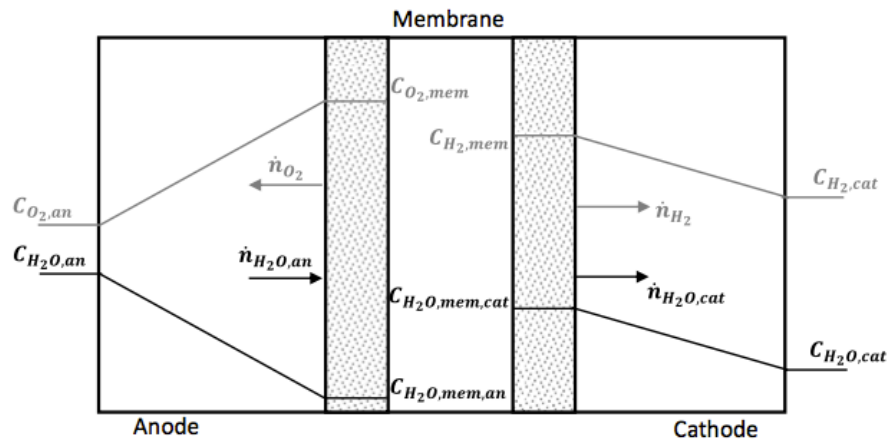


FIGURE III.6 – Concentration des produits et des réactifs à L'AME

A la cathode, le bilan de masse est généralement obtenu grâce aux équations de Stephen Maxwell pour deux espèces [130][115]. Les deux espèces mises en jeu sont l'hydrogène H_2 et l'eau sous forme gazeuse H_2O . La fraction molaire de l' H_2O est définie par :

$$\frac{dy_{H_2O}}{dx} = \sum \frac{1}{cD_{H_2O,H_2}^{eff}} (y_{H_2O}N_{H_2} - y_{H_2}N_{H_2O}) \quad (\text{III.31})$$

La fraction molaire de l' H_2 est définie par :

$$\frac{dy_{H_2}}{dx} = \sum \frac{1}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} (y_{H_2}N_{H_2O} - y_{H_2O}N_{H_2}) \quad (\text{III.32})$$

Avec les flux molaires d'hydrogène H_2 et de H_2O obtenus par la loi de Faraday :

$$N_{H_2O} = \frac{iM_{H_2O}}{2F} \quad (\text{III.33})$$

$$N_{H_2} = \frac{iM_{H_2}}{2F} \quad (\text{III.34})$$

Le coefficient de diffusion binaire D_{H_2O/H_2} est défini en table 3.2.

A la couche de diffusion anodique, l'écoulement est de nature bi-phasique (mixture eau/oxygène). L'évolution de ce mélange eau/gaz dans un milieu poreux est un aspect important de ces travaux de thèse. En premier lieu, nous quantifions le taux de vide gazeux α_g par :

$$\alpha_g = \frac{V_g}{V_t} \quad (\text{III.35})$$

Où V_g la volume de gaz à la couche de diffusion (m^3) et V_t le volume total (m^3) définit par :

$$V_t = V_g + V_l \quad (\text{III.36})$$

Où V_l est le volume d'eau liquide de la couche de diffusion (m^3). Cette information permettra d'une part de comprendre l'influence des régimes de bulles sur le comportement électrochimique de la cellule E-PEM et d'autre part de déterminer l'influence de la porosité de la couche de diffusion sur son évolution [94][126][30]. Nous admettrons tout d'abord que :

$$\alpha_g + \alpha_l = 1 \quad (\text{III.37})$$

Où α_g et α_l respectivement la fraction de volume gazeux et la fraction de volume liquide.

Comme énoncé dans les chapitres de mise en contexte des travaux (chapitre I), il existe une grande diversité de modèle de quantification du taux de vide gazeux α_g . Cependant, nous choisissons ici de quantifier α_g à travers la couche poreuse par le biais d'une loi de diffusion équivalente. Cette loi est valable et utilisable pour un taux de gaz relativement faible [82][126]. Cette approche macroscopique ne pourra pas nous informer de l'évolution des champs de pression et des champs de vitesse au sein de la couche de diffusion, ni même sur les interactions entre les phases liquides et gazeuses. Cependant, elle est utile pour démontrer la dépendance de la topologie de la couche de diffusion sur le taux de vide moyen de la partie anodique. L'équation de diffusion équivalente s'écrit en l'absence de terme source volumique :

$$\nabla(D_{\alpha_g}^{eff} \nabla \rho_{O_2}^{eff}) = 0 \quad (\text{III.38})$$

La masse volumique effective $\rho_{O_2}^{eff}$ représente la masse volumique de la phase gazeuse à l'état de référence donnée en table 3.2 et pondérée par le taux de vide gazeux.

$$\rho_{O_2}^{eff} = \rho_{O_2} \alpha_g \quad (\text{III.39})$$

Le coefficient de dispersion de la phase gazeuse sera défini par la relation :

$$D_{\alpha_g}^{eff} = D_{\alpha_g} (1 - \epsilon_{pm}) \quad (\text{III.40})$$

Ce coefficient sera considéré comme un paramètre de fittage, nous rapprocherons l'ordre de grandeur aux ordres de grandeur relatifs aux coefficients de diffusion binaire que l'on peut retrouver dans la littérature [53].

i) Conditions aux limites/transfert de matière anodique

La mise en place d'équation différentielle nécessite une fermeture par le biais de conditions aux limites (cf figure III.2).

Tout d'abord nous définirons un flux massique à l'interface membrane anode :

$$\nabla(D_{\alpha_g}^{eff} \nabla \rho_{O_2}^{eff}) = N_{O_2}^{prod} \quad (\text{III.41})$$

Où le flux massique d'oxygène produit $N_{O_2}^{prod}$ est obtenu par la loi de faraday :

$$N_{O_2}^{prod} = \frac{i_a}{4F} \quad (\text{III.42})$$

Où i_a la densité de courant à l'interface couche de réaction/membrane (A/m^2).

À l'interface couche diffusion/canaux de distribution, la masse volumique efficace est :

$$\rho_{O_2,0}^{eff} = \rho_{O_2} \alpha_0 \quad (\text{III.43})$$

Le taux de vide à la sortie de la couche diffusion sera obtenu par :

$$\alpha_0 = \frac{Q_{O_2}^{out}}{Q_{total}} \quad (\text{III.44})$$

$$N_{O_2}^{out} = \frac{i_{pm}^{out}}{4F} \quad (\text{III.45})$$

$$Q_{O_2}^{out} = \frac{M_{O_2}}{\rho_{O_2}} N_{O_2}^{out} \quad (\text{III.46})$$

$$Q_{H_2O}^{cons} = \frac{i_a}{4F} \quad (\text{III.47})$$

$$Q_{H_2O}^m = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} N_{H_2O}^m} \quad (\text{III.48})$$

Le flux total d'eau est le bilan des flux entrant et sortant à la couche de diffusion :

$$Q_{H_2O}^{out} = Q_{in} - Q_{H_2O}^{cons} - Q_{H_2O}^m \quad (\text{III.49})$$

Où $N_{O_2}^{out}$ le flux molaire d'oxygène à la sortie de la couche de diffusion ; $Q_{O_2}^{out}$ le flux massique d'oxygène en sortie de la couche de diffusion ; Q_{in} le flux d'eau entrant (considéré dans l'étude comme paramètre opérationnel) (cf table III.2) ; $Q_{H_2O}^{cons}$ le flux massique d'eau consommé lors de la réaction ; $Q_{H_2O}^m$ le flux d'eau massique traversant la membrane ; i_a la densité de courant à la couche de réaction ; i_{pm}^{out} la densité de courant à la couche de diffusion.

f) Champs de pression à la couche de diffusion cathodique

La distribution de pression au sein de la couche de diffusion est obtenue par la loi phénoménologique de Darcy [95] [7] [73] [20] [115]. Comme mentionné dans le chapitre de mise en contexte (chapitre I), cette loi est valable uniquement pour de très faibles vitesses de gaz H_2 correspondant à l'hypothèse de l'écoulement de Stokes ($Re \ll 1$). De plus, elle est applicable lorsque les forces dues au gradient de pression sont prépondérantes devant les effets gravitationnels.

La loi de Darcy informe que :

$$u_{pm,c} = \frac{K_{pm,c}}{\mu_{H_2O}} \nabla P_{pm,c} \quad (\text{III.50})$$

Où la viscosité μ_{H_2O} est exprimée par le biais de la fraction molaire et de la viscosité de l'eau et de l'hydrogène.

$$\mu_{pm,c} = \frac{1}{\frac{x_{H_2O}}{\mu_{H_2O}} + \frac{x_{H_2}}{\mu_{H_2}}} \quad (\text{III.51})$$

La perméabilité du milieu est définie dans le table III.2.

3) Modèle local 1D

Les résultats expérimentaux et la veille bibliographique nous ont poussés à orienter nos travaux sur la compréhension de l'influence des régimes bulleux sur les performances électrochimiques. Pour ce faire, il apparaît comme nécessaire de pouvoir décrire les processus de transfert de matière et de conservation du courant de la partie anodique à l'échelle locale. En particulier, la couche catalytique anodique est le lieu où l'oxygène est généré sous forme gazeuse. Généralement, l'épaisseur de la couche catalytique est considérée négligeable [115] [132]. Cependant, cette représentation physique est trop simple et ne peut pas renseigner sur l'influence des régimes bi-phasiques sur la cinétique électrochimique de la partie anodique. Nous proposons donc dans cette partie une description 1D d'un modèle local à l'anode. Nous développerons la théorie sur les régimes bi-phasiques avec l'introduction d'un régime intermédiaire (similaire au régime hétérogène décrit dans la partie de mise en contexte, chapitre I) que nous nommerons le "Not coalesced bubble régime" (NCB régime) et le "Coalesced bubble régime" (CB régime).

a) Géométrie 1D considérée

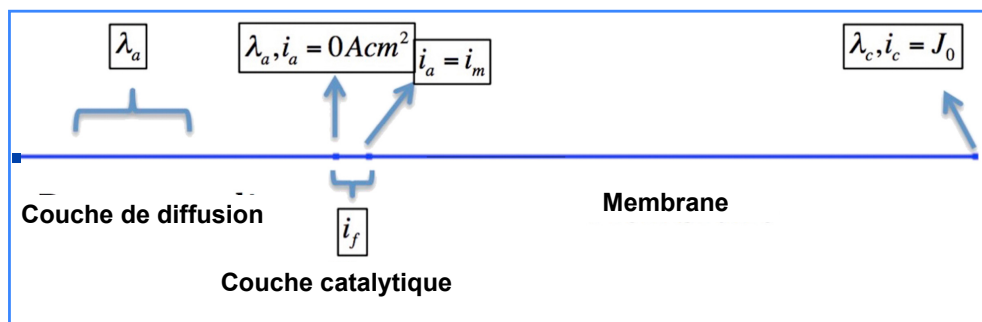


FIGURE III.7 – Représentation schématique 1D de la couche catalytique, de la couche de diffusion et la membrane à la partie anodique

La figure III.7 montre la géométrie 1D considérée. L'épaisseur de la couche catalytique est considérée comme non négligeable. La couche de diffusion est totalement saturée en eau, le courant protonique à l'interface couche de diffusion /couche catalytique est nul et on considère une condition de continuité de courant à l'interface couche catalytique/membrane.

b) Mise en équation

i) Hypothèses

- Nous considérons deux régimes de bulles que nous nommerons : le régime de bulles coalescées (Coalesced Bubbles Régime-CB régime) et le régime de bulles non coalescées (Not Coalesced Bubbles Régime-NCB régime).
- A la couche catalytique, la diffusion protonique est le processus limitant [103].
- Nous considérons le système isotherme et stationnaire.
- Nous considérerons à la membrane un flux diffusif et un flux électro-osmotique.
- Les régimes NCB et CB seront résolus de manière indépendante.

c) Premier cas le NCB régime

Pour les faibles densités de courant (plage de courant de 0 à 1600 A/m^2 dans l'expérience de *Dedigama et al.* [28]) des petites bulles sont générées à la surface de l'électrode. Ce phénomène empêche l'accès en eau vers les sites catalytiques (cf figure III.8).

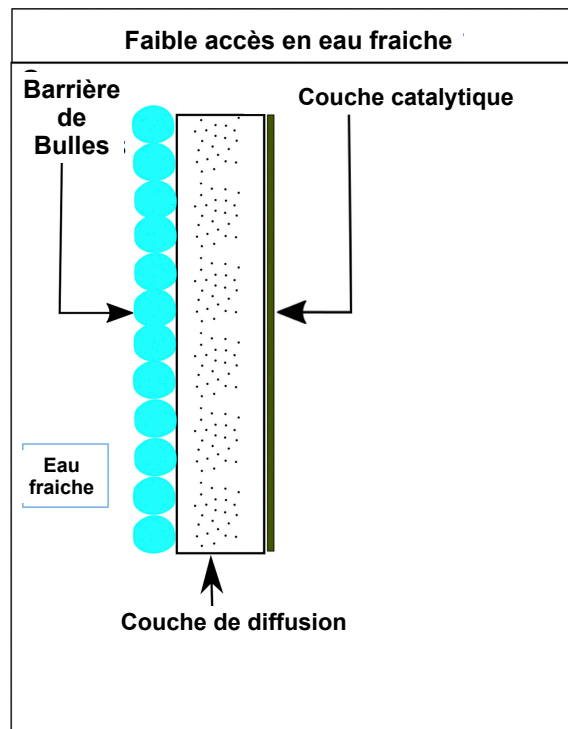


FIGURE III.8 – Représentation de la répartition des bulles le long de la couche de diffusion pour le NCB régime.

Cependant, pour que la réaction continue, de l'eau sous forme vapeur est accessible au site catalytique. La membrane est en contact non pas avec un réservoir d'eau sous forme liquide, mais sous forme vapeur. Afin de modéliser le transport de masse, nous considérons un problème 1D stationnaire. Nous assumons comme transfert limitant la diffusion de l'eau à travers la membrane sous forme liquide et le transport électro-osmotique le long de l'épaisseur de la membrane [115]. La diffusion (sous forme liquide) dans la couche catalytique est due au fait que les bulles empêchent l'accès en eau liquide vers les sites catalytiques. L'état d'hydratation de la membrane est ainsi réduit, baissant par la même la conductivité protonique du milieu.

i) Transfert de matière

A la couche poreuse, nous considérerons une simple équation de diffusion :

$$\nabla(-D_{H_2O/O_2}^{eff} \nabla C_{H_2O}) = 0 \quad (\text{III.52})$$

A la couche catalytique, nous proposerons deux bilans de flux, portant sur la teneur en eau et sur la concentration en eau :

$$\nabla(-D_{H_2O/O_2}^{eff} \nabla C_{H_2O}) = \frac{i_f M_{H_2O}}{2F} \quad (\text{III.53})$$

$$\nabla\left(-\frac{D_{\lambda_a}^{eff} \rho_{dry}}{EW} \nabla \lambda_a + \frac{i_a \tau_0}{F} \lambda_a\right) = \frac{i_f M_{H_2O}}{2F} \quad (\text{III.54})$$

Ces deux bilans de masse (3.47 et 3.48) sont vrais au sein de la couche catalytique. *Hinatsu et al.* [54] propose une corrélation empirique entre la concentration de la phase liquide et la teneur en eau de la phase Nafion présente à la couche catalytique :

$$\lambda_{a/m} = 0.3 + 10.8\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,sat}}\right) - 16\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,sat}}\right)^2 + 14.1\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,sat}}\right)^3 \quad (\text{III.55})$$

Étant donné, que le ratio $\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,sat}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O,sat}} < 1$ et que $D_{H_2O/O_2}^{eff} \gg D_{\lambda_a}^{eff}$, l'état d'hydratation de la couche catalytique est contrôlé par le bilan de masse de la teneur en eau (cf équation III.54).

A la membrane, nous considérons un transfert de matière mettant en jeu un flux de diffusion local et un flux electro osmotique local. Le flux electro osmotique dépend de la distribution locale de la teneur en eau à la membrane λ_m et de la densité de courant à la membrane i_m (que nous supposons uniforme). Ce flux est directement proportionnel au flux d'électrons traversant la membrane :

$$N_{eo}^m = \frac{i_m \tau_0}{F} \lambda_m \quad (\text{III.56})$$

Avec le τ_0 le coefficient electro osmotique (-). le flux local diffusif est proportionnel au gradient de la teneur en eau membranaire λ_m :

$$N_{\lambda_m}^m = \frac{D_{\lambda_m}^{eff} \rho_{dry}}{EW} \nabla \lambda_m \quad (\text{III.57})$$

Où $D_{\lambda_m}^{eff}$ le coefficient de diffusion effectif à la membrane (m^2/s). Nous aurons à la membrane comme bilan de flux :

$$\nabla\left(-\frac{D_{\lambda_m} \rho_{dry}}{EW} \nabla \lambda_m + \frac{i_m \tau_0}{F} \lambda_m\right) = 0 \quad (\text{III.58})$$

Les coefficients de diffusion de l'eau à la membrane [101], à la couche catalytique [142] et à la couche de diffusion [53] seront respectivement $D_{H_2O/O_2} = 2.30 \cdot 10^{-9} m^2/s$, $D_{\lambda_m} = 3 \cdot 10^{-10} m^2/s$ et $D_{\lambda_a} = 3.45 \cdot 10^{-5} m^2/s$.

A la couche de diffusion on impose $C_{H_2O} = C_{H_2O,sat}$. A la l'interface membrane/couche de réaction on pose $\nabla C_{H_2O} = 0$. λ_a est donnée par l'équation (III.54) (cf figure III.7).

Le rapport de concentration est obtenu par la relation :

$$\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,sat}} = \frac{P_{a,c}}{y_{H_2O}} P_{sat} \quad (III.59)$$

Où P_{sat} la pression de saturation définie par la relation :

$$P_{sat} = \exp(23.1964 - (\frac{3816}{T} - 46.15)) \quad (III.60)$$

A l'interface membrane/couche catalytique, Nous obtenons en calcul a priori : $\lambda_c = 1$ à la cathode et $\lambda_a = 10.2$ à l'anode.

ii) Électrochimie et conservation du courant

Afin de déterminer la production locale de courant à la couche catalytique anodique, nous utilisons la loi de Butler-Volmer locale :

$$i_f = I_0 \left(e^{\frac{\alpha_a F \eta_{act,a}}{RT}} - e^{-\frac{-\alpha_a F \eta_{act,a}}{RT}} \right) \quad (III.61)$$

Où la densité de courant d'échange locale I_0 est déduite de la densité de courant d'échange i_o pondérée d'un facteur de rugosité γ_a (m^{-1}) [115] .

$$I_0 = i_{0,a} \gamma_a \quad (III.62)$$

La densité de courant d'échange $i_{0,a}$ est considérée comme un paramètre de calibration du modèle. A l'échelle microscopique, la diffusion protonique à la couche catalytique est un processus limitant [103]. La loi d'ohm locale impose que :

$$i_a = \sigma_{H^+}^{eff} \nabla \eta_{act,a} \quad (III.63)$$

Où $\eta_{act,a}$ est le potentiel local anodique couplé avec la relation locale de Butler Volmer (equation III.61) La conductivité protonique effective du milieu est définie par :

$$\sigma_{H^+}^{eff} = \sigma_{H^+} \epsilon_a \quad (III.64)$$

Où ϵ_a la porosité de la phase Nafion à la couche catalytique donnée à la table III.2 et σ_{H^+} est définie par l'équation III.14 :

La densité locale de courant est liée à la densité de courant macroscopique par la relation :

$$\nabla i_a = i_f \quad (\text{III.65})$$

où i_f ($A.m^{-3}$) obtenu par la relation de Butler-Volmer (cf equation III.61).

A la membrane, la surtension est induite par le déplacement des protons :

$$i_m = -\sigma_{H^+}^{eff} \nabla \eta_{act,m} \quad (\text{III.66})$$

Où $\eta_{act,m}$ est le potentiel à la membrane. La conductivité protonique effective du milieu est par :

$$\sigma_{H^+}^{eff} = \sigma_{H^+} \epsilon_m \quad (\text{III.67})$$

Où ϵ_m la porosité de la phase Nafion à la couche catalytique donnée à la table III.2 et σ_{H^+} définie à l'équation III.14.

Théoriquement, la membrane est un lieu de passage, nous ne considérerons aucune accumulation de protons :

$$\nabla i_m = 0 \quad (\text{III.68})$$

d) Deuxième cas le CB régime

Pour les moyennes densités de courant, la taille et la fréquence d'apparition des bulles augmentent [29] [126]. Nous définirons le CB régime (le régime de bulles coalescées) lorsque le phénomène de coalescence apparaît. Celui-ci apparaît quand la taille des bulles est proche de la profondeur des canaux de distribution pour une densité de courant donnée i_{trans} . Ce phénomène provoque l'apparition de bulles de plus grosses tailles et permet aux couches catalytiques de retrouver un accès en eau fraîche (cf figure III.9). La membrane est donc en contact avec un réservoir d'eau liquide, ce qui induit une teneur en eau moyenne supérieure au premier régime de bulles non coalescées (NCB régime). Les phénoménologies prises en compte sont similaires à celles du NCB régime (cf equations III.54 III.58 III.61), cependant la diffusion de la teneur en eau à la couche catalytique est celle de l'eau sous forme liquide. Les coefficients de diffusion de l'eau à la membrane [101], à la couche catalytique [142] et à la couche de diffusion [53] sont pour le CB régime $D_{H_2O/O_2} = 2.30.10^{-9} m^2/s$, $D_{\lambda_m} = 3.10^{-10} m^2/s$ et $D_{\lambda_a} = 2.30.10^{-9} m^2/s$. Autre nuance avec le NCB régime, la condition aux limites à l'interface couche catalytique/couche de diffusion est celle d'une teneur en eau liquide ($\lambda_a = 22$).

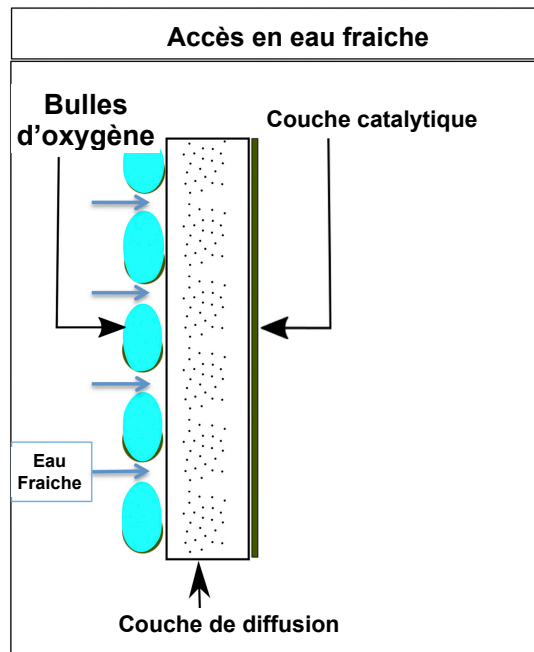


FIGURE III.9 – Représentation de la répartition des bulles le long de la couche de diffusion pour le CB régime.

4) Résolution, validation et exploitation du modèle

a) Paramètres physiques et topologiques

Les paramètres utilisés dans les modèles local et macroscopique sont résumés dans la table III.2 :

TABLE III.2 – Paramètres physiques et topologiques du modèle numérique

Paramètres	Valeurs	Refs
C_{pH_2O}	4181 $Jkg^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
C_{pa}	709 $Jkg^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
C_{pH_2}	14964 $Jkg^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
C_{pc}	709 $Jkg^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
D_{H_2/H_2O}	$1.63 \cdot 10^{-4} m^2s^{-1}$	[121]
D_α	$3.2 \cdot 10^{-5} m^2s^{-1}$	Ces travaux
e_m	$100 \cdot 10^{-6} m$	Ces travaux
H_{pm}	$3 \cdot 10^{-3} m$	Ces travaux
$i_{o,ref,cat}$	$2.4 \cdot 10^{-4} A.cm^{-2}$	Ces travaux
I_0	$6.510^{-3} A.cm^{-3}$	Ces travaux
k_a	$20 Wm^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
k_{H_2O}	$0.6062 Wm^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
k_c	$20 Wm^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
k_{H_2}	$0.6862 Wm^{-1}K^{-1}$	Ces travaux
K_{pm}	$1 \cdot 10^{-1} m^2$	[87]
L_{pm}	$2.5 \cdot 10^{-4} m$	Ces travaux
nd	$\lambda\tau_0$	[44] [7]
P_a	1 atm	Ces travaux
P_c	1 atm	Ces travaux
Q_{in}	1 $ml.min^{-1}$	Ces travaux
T_0	298.15 K	Ces travaux
α_a	0.5	Ces travaux
α_c	0.5	Ces travaux
$\epsilon_{pm,a,c}$	0.8	Ces travaux
ϵ_m	0.7	Ces travaux
ϵ_a	0.4	Ces travaux
ϵ_c	0.4	Ces travaux
τ_0	2.5/22	[44][58]
ρ_{carbon}	$2267 kgm^{-3}$	Ces travaux
ρ_{ti}	$4500 kgm^{-3}$	Ces travaux

b) Processing

i) Résolution

La résolution du modèle s'est fait grâce au logiciel COMSOL Multiphysics©. Il propose une résolution couplée des physiques et des différentes échelles présentées

dans les mises en équation ci-dessus. Le modèle local informera de la teneur en eau à la membrane et de la surtension d'activation lors du NCB régime et CB régime alors que le modèle macroscopique déterminera la chute ohmique, la surtension d'activation cathodique, ainsi que son comportement en température, en pression et en production d'hydrogène. La figure III.10 montre le couplage entre les deux modèles macroscopique et local.

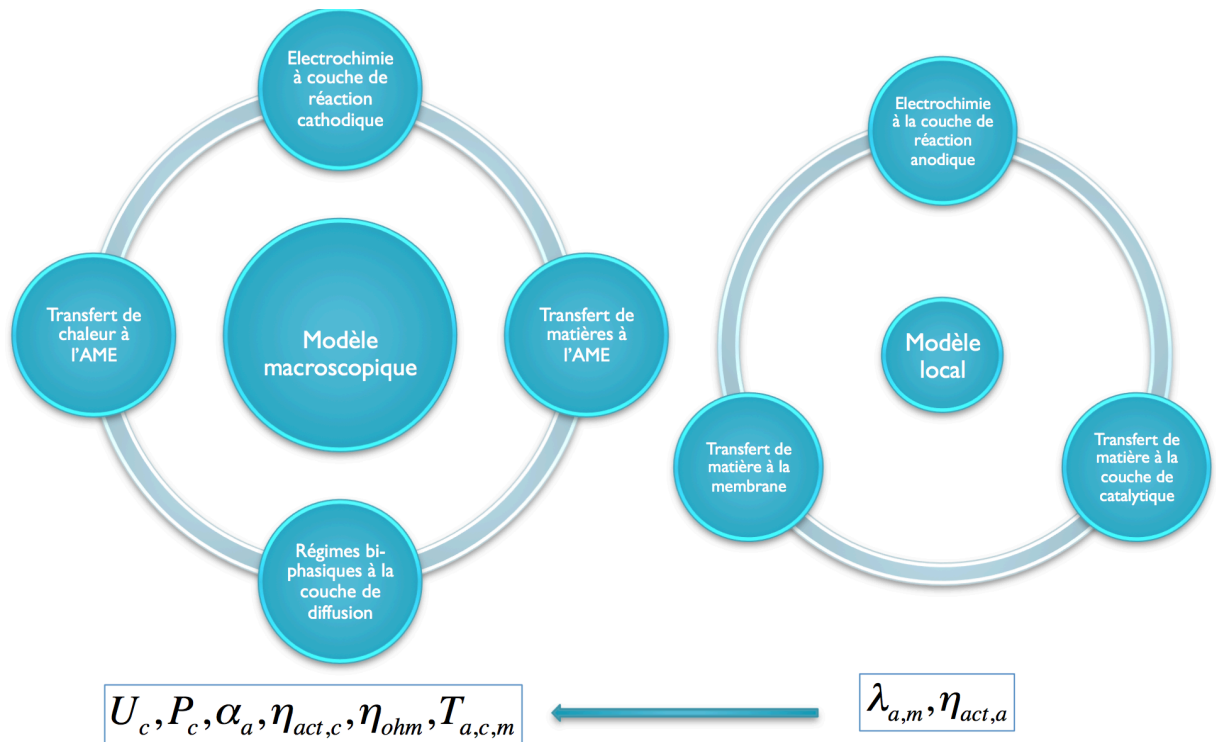


FIGURE III.10 – Représentation du couplage des différentes physiques aux échelles locales et macroscopiques au coeur de l'électrolyseur PEM

ii) Maillage

Le maillage de la géométrie 2D a été réalisé avec un maillage en élément triangulaire. Étant donné que la couche de réaction est le lieu de réaction électrochimique, nous avons raffiné notre géométrie à cet endroit. Une étude de stabilité numérique a été faite afin de déterminer l'indépendance des résultats par rapport au nombre de mailles. La figure III.11 montre que la stabilité numérique intervient pour un

nombre de mailles de 1000 environ. Pour le modèle 1D, la géométrie 1D a été discrétisée en 100 éléments, ce qui assure une bonne stabilité numérique.

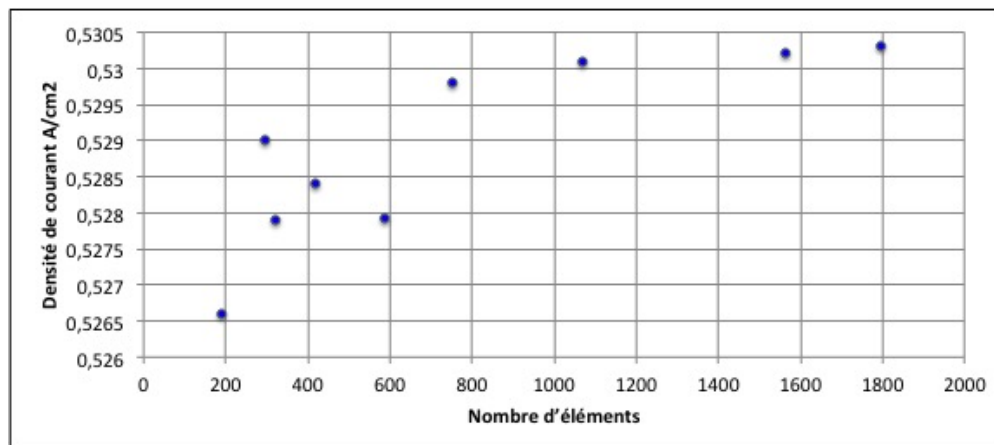


FIGURE III.11 – Étude de sensibilité au maillage de la structure 2D

c) Validations du modèle numérique

L'emploi d'un modèle numérique nécessite une validation. Afin de prouver la robustesse de notre modèle, nous proposons dans la section suivante deux validations, une par apport à un article issu de la littérature et réalisé par *Dedigama et al.* [28] et l'autre par le biais d'une l'expérience réalisée à l'Electrochemical Innovation Lab (cf section II.7). Ces deux expériences ont pour point commun d'être des caractérisations de cellule E-PEM basse pression et basse température. La deuxième expérience (plus récente) utilise une cellule plus performante que la deuxième et fera intervenir aussi une 3ème zone de fonctionnement dans les hautes densités de courant et qui sera discutée et traitée dans le chapitre IV "modélisation analytique".

i) 1er cas de validation : Electrolyseur PEM basse pression, basse température à cathode asséchée [32]

La cellule employée pour les mesures électrochimiques dispose d'une AME de 28 cm^2 circulaire, d'une membrane Nafion de type 117 et d'une couche catalytique en platine (anode et cathode). La couche de diffusion est faite de titane à l'anode et de feutre de carbone à la cathode. Les canaux de distribution sont usinés dans des plaques de graphite avec une profondeur de 2.5 mm pour l'anode et la cathode. Le débit d'eau en entrée est de 1 ml/min , à température ambiante et à pression atmosphérique. Nous avons choisi de proposer une validation du modèle numérique

par cette expérience, car les courbes de polarisation obtenues comportent une variabilité de la pente de Tafel. Aussi, les auteurs ont proposé dans cet article des mesures d'impédance électrochimiques qui permettent d'obtenir des valeurs de résistance de transfert de charges et de résistance d'électrolyte. Ces mesures permettent d'effectuer une validation et une comparaison expérimentale avec le modèle numérique.

Courbe de polarisation

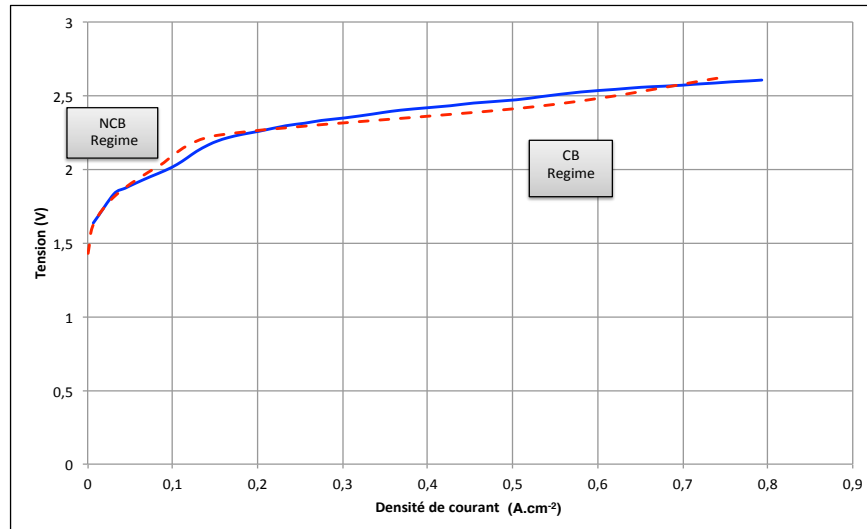


FIGURE III.12 – Courbes de polarisation numérique [- -] et expérimentale [28] [-] à température ambiante et pression atmosphérique

La figure III.12 montre la comparaison des courbes de polarisation numérique et expérimentale à température ambiante et pression atmosphérique. Les résultats montrent un très bon accord entre l'expérience et le numérique. Seules les densités de courant d'échanges anodiques et cathodiques ont été calibrées afin de coller au mieux aux résultats expérimentaux. La courbe de polarisation numérique colle précisément l'allure de la courbe de polarisation expérimentale. Aux alentours de 2 V, on constate une incurvation de la courbe de polarisation correspondant à une zone de transition entre le NCB régime et le CB régime.

La figure III.13 montre les courbes de polarisation numérique et expérimentale représentées avec la densité de courant à l'échelle logarithmique. Cette représentation met en avant la variabilité de la pente Tafel, mais aussi la très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques. Il apparaît clairement deux zones de fonctionnement et une zone de transition, dont une, pour les faibles densités (0-0.16 A/cm²) de courant correspondant au NCB régime et

une seconde correspondante au CB régime pour les moyennes densités de courant ($0.17-0.5 A/m^2$).

La densité de courant de transition i_{trans} est fixée grâce à l'analyse des résultats expérimentaux. Elle correspond à la densité de courant pour laquelle les bulles d'oxygène coalescent entre elles dans les canaux de distribution. l'hypothèse est que la coalescence est pilotée d'une part le flux massique d'oxygène et d'autre part par la topologie des canaux de distribution. Dans cette étude, la densité de courant de transition sera qualifiée par le biais de données empiriques propres à chaque cellule.

Nous proposerons dans les sections relatives à l'exploitation du modèle une étude paramétrique vis-à-vis de cette zone de transition pour montrer son influence sur les performances électrochimiques des E-PEMs.

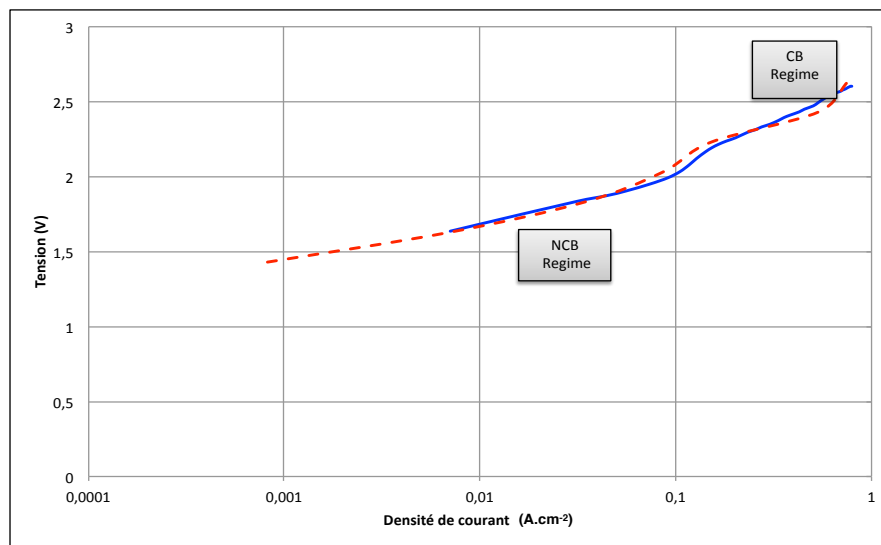


FIGURE III.13 – Courbes de polarisation numérique [- -] et expérimentale [-] avec la densité de courant à l'échelle logarithmique à température ambiante et pression atmosphérique

Pour rappel, le modèle local est utilisé pour quantifier la teneur en eau à la membrane pour le NBC régime et le CB régime. La transition du CB régime au NBC régime induit une modification de l'état d'hydratation de la membrane et une baisse brutale de la résistance membranaire.

Le NBC régime augmente la teneur en eau moyenne de la membrane et permet un accès en eau fraîche vers les sites catalytiques. En vue des comparaisons présentées en figure III.13 et figure III.12 pour le NBC régime, les résultats numériques sont sensiblement surestimés par rapport aux résultats expérimentaux alors que pour le CB régime nous constatons une sous-estimation.

Ces fluctuations peuvent s'expliquer par le modèle de conductivité protonique (eq III.14) utilisée. Cependant, la validation du modèle numérique a montré que la variabilité de la pente de Tafel est due essentiellement au comportement bi-phasique de la partie anodique et que le NCB régime améliorera les performances électro-chimiques des E-PEMs basse pression.

Résistance interne

Ci-dessous une comparaison entre la résistance interne de la cellule E-PEM obtenue par des mesures d'EIS [29] et la résistance interne numérique. La résistance interne de la cellule est obtenue par la somme de la résistance de l'électrolyte (R_{ohm}) et de la résistance de transfert de charge (R_{ch}) :

$$R_{int} = R_{ohm} + R_{ch} \quad (\text{III.69})$$

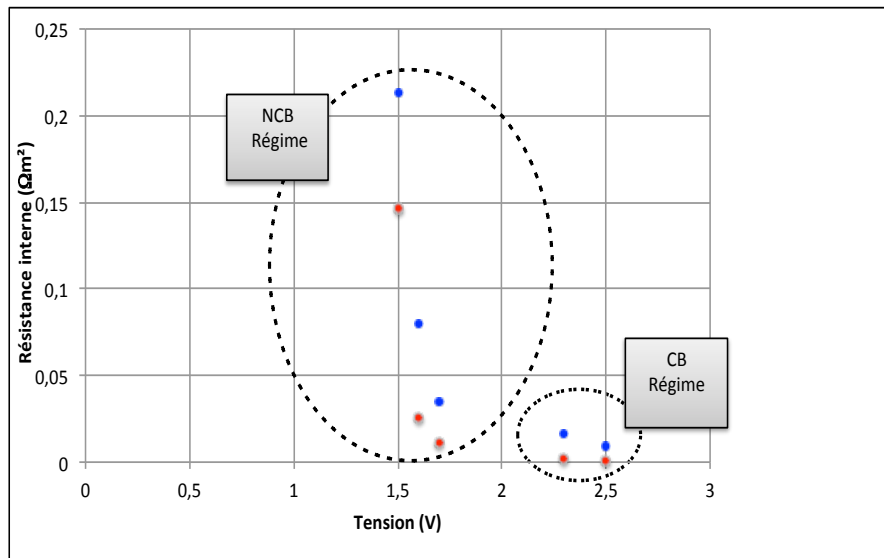


FIGURE III.14 – Comparaison de la résistance interne expérimentale obtenue par EIS [28] [•] et simulée [•]

La non-linéarité évoquée précédemment est d'autant plus apparente sur la figure III.14. Pour le NCB régime on constate un forte décroissance de la résistance interne suivi d'une évolution quasi constante de la résistance interne pour le CB régime. Les résultats numériques prouvent que l'état d'hydratation de la membrane varie en fonction du régime d'apparition des bulles et est un processus limitant dans les systèmes électrolyseur PEM basse pression. D'apparence contre-intuitive, cette observation théorique est la clef de voûte de ces travaux de thèse.

Teneur en eau de la membrane

La figure III.15 montre l'évolution de la teneur en eau durant le procédé électrochimique. Ces résultats montrent que la non-linéarité constatée sur les courbes de polarisation s'explique essentiellement par la variation brutale de la teneur en eau à la membrane. Pour rappel, lors du NCB régime le réservoir d'eau coté anodique est de l'eau à pression de vapeur saturante et pour le CB régime de l'eau sous forme liquide. Du fait de cette différence de réservoir, la teneur en eau moyenne pour le NCB régime est proche de $\lambda_{NCB,a} = 6.5$ et de $\lambda_{CB,a} = 10.5$ pour le CB régime. Ces résultats mettent en avant le paradoxe de Schroeder [142] décrit au chapitre de mise en contexte (cf figure). Les résultats numériques montrent une évolution linéaire de la teneur en eau par rapport à la densité de courant. Nous proposons ainsi une extrapolation linéaire des teneurs en eau numérique pour chaque régime bulleux :

$$\lambda_{NCB} = 6.1 + 4e^{-4}i_a; \forall i_a \in [0 - 1600A/m^2] \quad (\text{III.70})$$

et

$$\lambda_{CB} = 10.54 + 5e^{-4}i_a; \forall i_a \in [1605 - 5000A/m^2] \quad (\text{III.71})$$

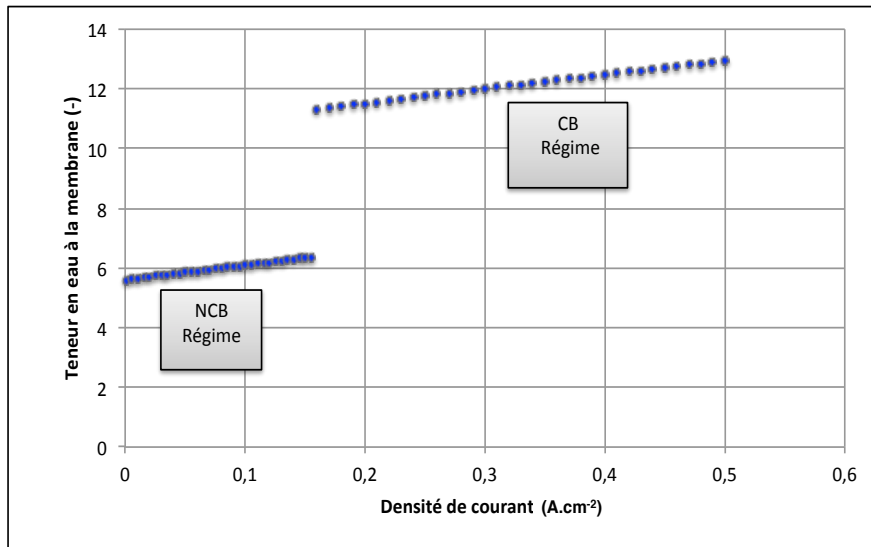


FIGURE III.15 – Évolution de la teneur en eau moyenne à la membrane simulée durant le procédé électrochimique à pression atmosphérique et température ambiante

ii) 2 cas de validation : Electrolyseur PEM basse pression, basse température à cathode hydratée

Afin de prouver la robustesse du modèle, nous avons comparé les résultats numériques à un deuxième jeu de données présentés dans le chapitre II d'étude

préliminaire à la section II.7. Les caractéristiques de la cellule et du banc utilisés sont décrites dans la table II.2. Comparées à la première cellule, les performances électrochimiques sont bien supérieures avec une tension de 2.5 V pour une densité de courant de 2 A/cm^2 . La cathode est hydratée, ce qui modifie le comportement hydrique de la membrane (état d'hydratation moyen supérieur à la première expérience). De plus, la courbe de polarisation fait intervenir une troisième zone de fonctionnement relatif aux hautes densités de courant. En effet, nous avons fait fonctionner la cellule sur des points de densité de courant élevée ($> 2 \text{ A/cm}^2$) et nous avons constaté un décrochage de la courbe de polarisation, qui a déjà été observé dans la littérature [30] [58] [50]. Comme mentionné dans les hypothèses du modèle numérique, nous ne considérerons uniquement les faibles et moyennes densités de courant. C'est pourquoi lors de cette seconde validation nous considérons une plage de fonctionnement pris entre 0 et 0.5 A/cm^2 . Cette plage de fonctionnement correspond aux zones où les surtensions d'activation et la chute ohmique prédominent dans le comportement électrochimique. Au-delà (c'est à dire dans la zone de bouchonnement), le modèle numérique n'est plus valable.

Courbe de polarisation

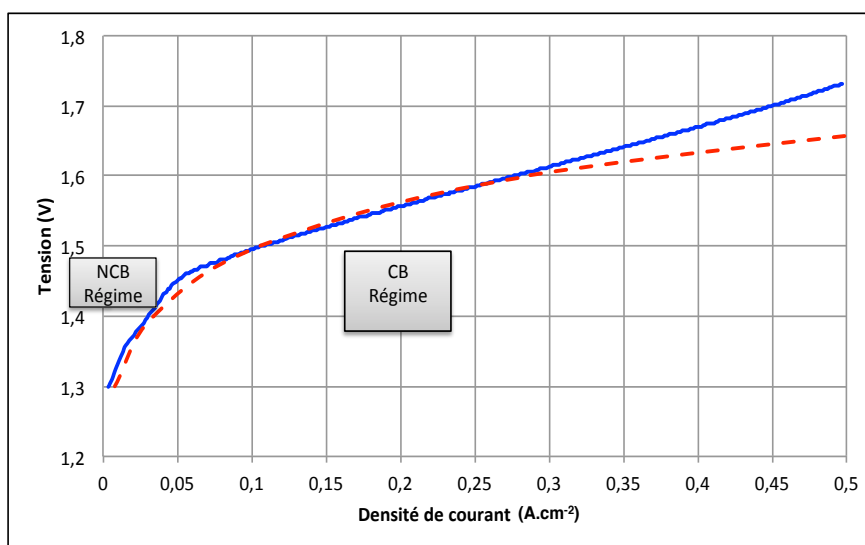


FIGURE III.16 – Courbes de polarisation numérique [- -] et expérimentale [28] [-] à pression atmosphérique et température ambiante

La figure III.16 montre la bonne corrélation entre résultats expérimentaux et les résultats numériques.

Pour les petites et moyennes densités de courant, la courbe de polarisation numérique est en accord avec les résultats expérimentaux. Elle adopte au même

titre que la première validation une pente de Tafel non-linéaire (cf figure III.13). On observe aux alentours de 1.45 V une zone de transition et un changement de la pente de Tafel correspondant au changement de régime bulle. Il est intéressant de remarquer que la variabilité de la pente de Tafel est moins marquée que pour la première expérience. Nous attribuons cela au fait que la cathode est hydratée et que les états d'hydratation pour le NCB régime et le CB régime sont relativement proche. Pour les hautes densités de courant, nous observons un décrochage de la courbe de polarisation expérimentale par rapport aux résultats expérimentaux. Ce décrochage s'explique par le fait que les phénoménologies présentes lors des hautes densités de courant n'ont pas été prises en compte. Ce décrochage est dû essentiellement à l'apparition d'obstruction des canaux par les bulles d'oxygène (cf section II.4).

Pour les hautes densités de courant, des bulles d'oxygène s'agglomèrent entre elles pour former des bouchons de bulles d'oxygène à la surface de la couche de diffusion. Ces bouchons réduisent les surfaces actives et induisent des pertes électrochimiques. Nous nommerons ces pertes par η_{bubble} en référence à la surtension induite par les bulles d'oxygène [99]. Ce phénomène a été visualisé dans les travaux des auteurs tels que Ito et al. et *Dedigama et al.* [58] [31]. Néanmoins, le modèle numérique décrit dans cette section ne peut représenter ce phénomène. Certains auteurs [94] [30] [50] [97] ont proposé un descriptif de la phénoménologie. Ils s'accordent à dire que le décrochage de la courbe de polarisation est attribué au phénomène de bouchonnement dans les canaux de distribution et d'une réduction de surface active.

Teneur en eau de la membrane

Pour le second cas de validation la cathode fut totalement hydratée, la teneur en eau prise à l'interface cathode/membrane est alors $\lambda_c = 22$. Pour le NCB régime les résultats numériques ont montrés une très faible variabilité de la teneur en eau à la membrane proche de $\lambda_m = 17$. De manière similaire pendant le CB régime, la membrane est en contact avec un réservoir liquide de part et d'autre des ses extrémités. La teneur en eau de la membrane est maximum ($\lambda_m = 22$). En résumé, pour le NCB régime et CB régime les teneurs obtenues à la membrane sont :

$$\lambda_{NCB} = 17; \forall i_a \in [0 - 300A/m^2] \quad (\text{III.72})$$

et

$$\lambda_{CB} = 22; \forall i_a \in [300 - 5000A/m^2] \quad (\text{III.73})$$

d) Études paramétriques

Nous proposons dans cette section une exploitation du modèle, vis-à-vis de certains paramètres topologique, mais aussi opérationnel du système. La densité

de courant de i_{trans} ¹, la température nominale de la cellule T_{el} , le coefficient de dispersion de la couche poreuse anodique D_{α} .

i) Densité de courant de transition i_{trans}

Pour rappel, la densité de courant de transition correspond à la densité de courant pour laquelle le phénomène de coalescence apparaît. Cette densité de courant de transition que nous nommerons i_{trans} est déterminée empiriquement et reste une variable opératoire du modèle. Elle dépend de la topologie de l'AME et des canaux de distribution [58]. Pour la première campagne de mesure faite au LE2P, la densité de courant de transition est de $0.01 A/cm^2$, pour l'expérimentation de *Dedigama et al.* [28] la densité de courant de transition est de $0.16 A/cm^2$ et pour l'expérience faite à l'UCL la densité de courant de transition est de $0.03 A/cm^2$. Nous proposons une étude paramétrique vis-à-vis de cette variable pour ainsi montrer son influence sur les performances électrochimiques du système.

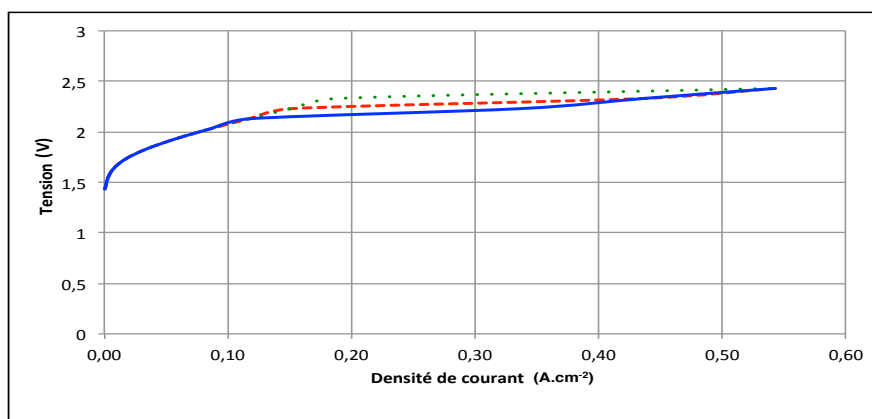


FIGURE III.17 – Courbe de polarisation simulée pour différentes densités de courant de transition, $i_{trans} = 0.15 A/cm^2$ [\bullet], $i_{trans} = 0.11 A/cm^2$ [$-$], $i_{trans} = 0.08 A/cm^2$ [$-$]

La figure III.17 montre que la densité de courant de transition a une influence sur les performances des E-PEMs. En effet, plus la transition entre le NCB régime et CB régime est rapide, plus l'état d'hydratation de la membrane est amélioré. Plusieurs variables peuvent permettre l'apparition rapide de la coalescence avec notamment la topologie des canaux de distribution et celle de la couche de diffusion, plus les

1. i_{trans} correspond à la densité de courant pour laquelle on observe le début du phénomène de coalescence. D'un point vu électrochimique, elle correspondra au début du changement de la pente de Tafel

canaux seront peu profonds et étroits et plus le régime de bulle coalescé apparaîtra rapidement. Ce résultat conforte les études entreprises par *ito et al.* [58] qui informent que les canaux de distribution modifient les performances électrochimiques des E-PEMs.

ii) Influence de la température de fonctionnement T_{el}

Comme le montre la figure III.29, la température a un effet significatif sur les performances électrochimiques. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats expérimentaux obtenus lors de la première phase de test et présentés dans le chapitre d'étude préliminaire (cf figure II.8 et figure II.11). Il est important de remarquer que la température ne modifie pas la forme générale des courbes de polarisation. Ce constat nous pousse à dire que la température n'influe pas le comportement bi-phasique d'une mono cellule, son état d'hydratation et sa densité de courant de transition i_{trans} . En outre, pour les hautes températures les courbes de polarisation se rapprochent de la tension réversible notée E_{rev} , ce qui indique une amélioration des performances. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats rapportés dans la littérature et portant sur l'influence de la température sur les performances électrochimiques [17][7][52] [79]

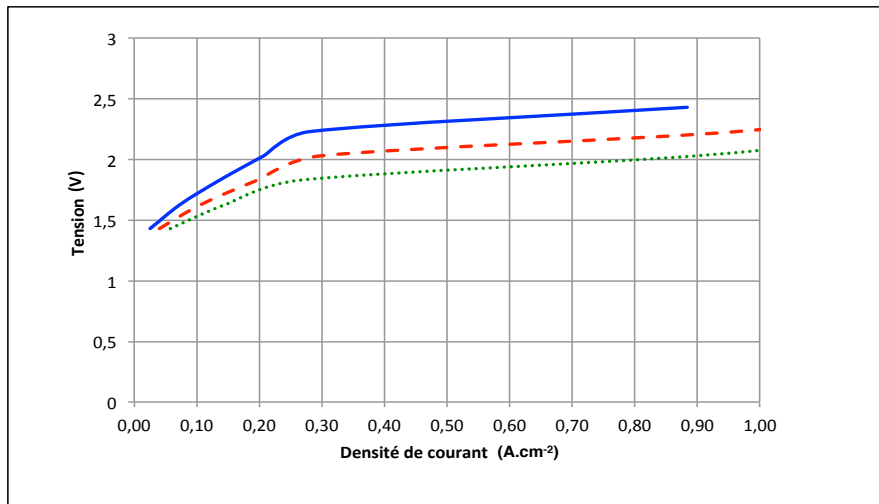


FIGURE III.18 – Courbes de polarisation numérique pour différentes températures de fonctionnement, $T_{el} = 298.15$ [-], $T_{el} = 328.25K$ A/cm^2 [- -], $T_{el} = 358.15$ A/cm^2 [•]

iii) Influence du coefficient de dispersion anodique D_α

La couche de diffusion anodique joue un rôle essentiel pour l'acheminement de transport gazeux vers les canaux de distribution. Sa topologie a un impact direct sur les quantités de gaz présents à l'anode et sur le comportement des régimes bi-phasiques dans les canaux de distribution. En particulier, de récentes études ont démontré que la modification de la porosité, de l'épaisseur et des angles de contact dans la couche de diffusion ont un impact significatif sur le mélange bi-phasiques à l'anode et la surtension bulleuse [50]. Plus la porosité est grande et plus l'obstruction des canaux de distribution par les bulles d'oxygène est retardée. Le même constat peut être fait pour l'épaisseur des couches de diffusion. Le modèle ne propose pas une description macroscopique du transport de matière dans la couche de diffusion. Cependant, la présente étude paramétrique démontre que le coefficient de dispersion a une influence significative sur la distribution du taux de vide α_g dans la couche de diffusion.

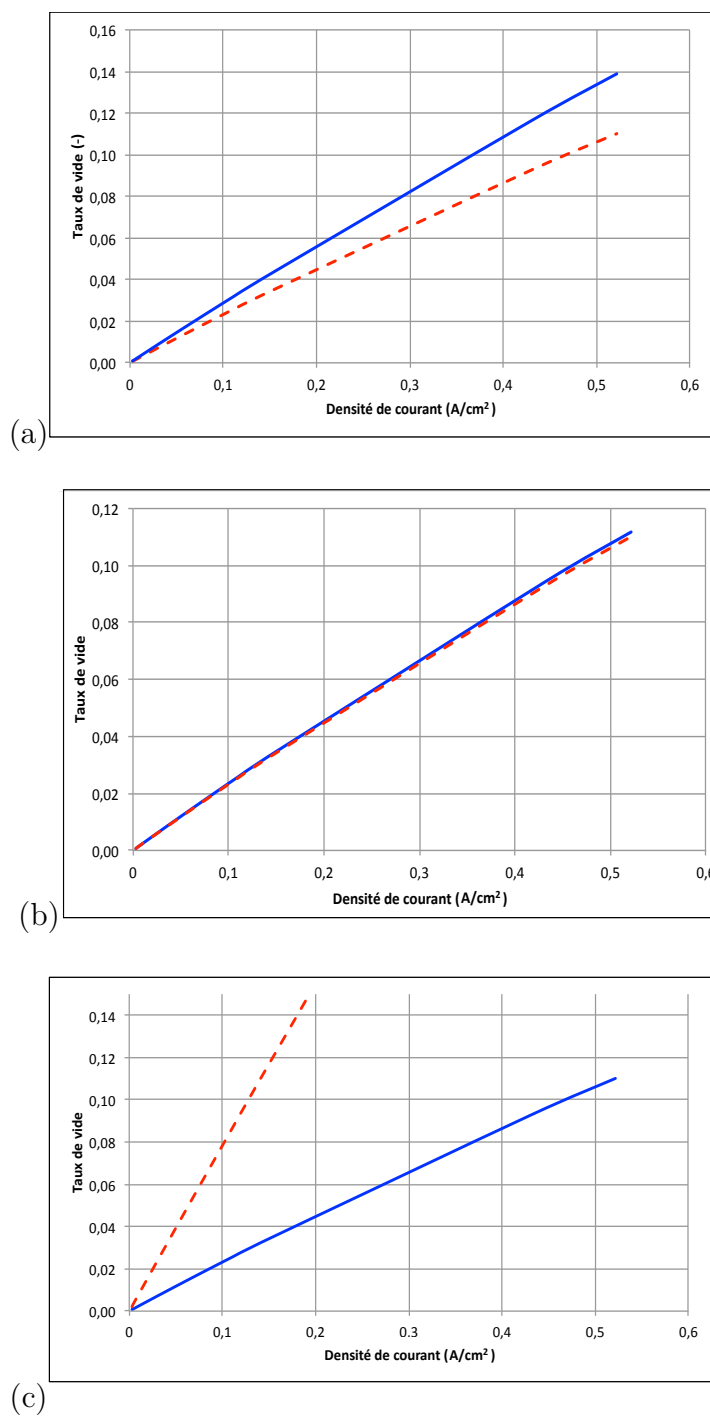


FIGURE III.19 – Comparaison entre le taux de vide moyen à la couche de diffusion anodique [-] et le taux de vide moyen à la sortie de la couche de diffusion [- -] pour différents coefficients de dispersion, $D_\lambda = 6.66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (a), $D_\lambda = 1.18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (b), $D_\lambda = 6.66 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (c), à pression atmosphérique et température ambiante

Les figures III.19 montrent une différence significative entre le taux de vide moyen à la couche de diffusion et le taux de vide dans les canaux de distribution. Cette différence est d'autant plus visible pour des coefficients de dispersion faible. Si l'on considère que le coefficient est affecté essentiellement par la porosité de la couche de diffusion (cf équation III.40), l'évolution de taux de vide est significativement affectée par la porosité du milieu. Ces résultats confortent les résultats publiés par *Nouri et al.* [97] qui prouvent qu'un ajustement topologique de la couche de diffusion pourrait réduire le nombre de sites de coalescence et ainsi retarder l'apparition du slug flow régime (régime d'obstruction).

L'investigation suivante se propose d'étudier l'influence du coefficient de dispersion $D_{\alpha g}$ sur la répartition du taux de vide gazeux à la couche de diffusion. La figure III.20 montre une très grande sensibilité de la distribution du taux de vide le long de la couche de diffusion. Plus le coefficient de dispersion est faible et plus le gradient de répartition entre l'entrée et la sortie est important. Si l'on considère que le coefficient de dispersion est lié à la porosité du milieu, un abaissement de la porosité de milieu augmentera le taux de vide gazeux et accentue le gradient de distribution le long de l'épaisseur de la couche de diffusion. Ces résultats numériques confirment ceux rapportés dans l'étude numérique réalisée par *Han et al.* en 2016 [51].

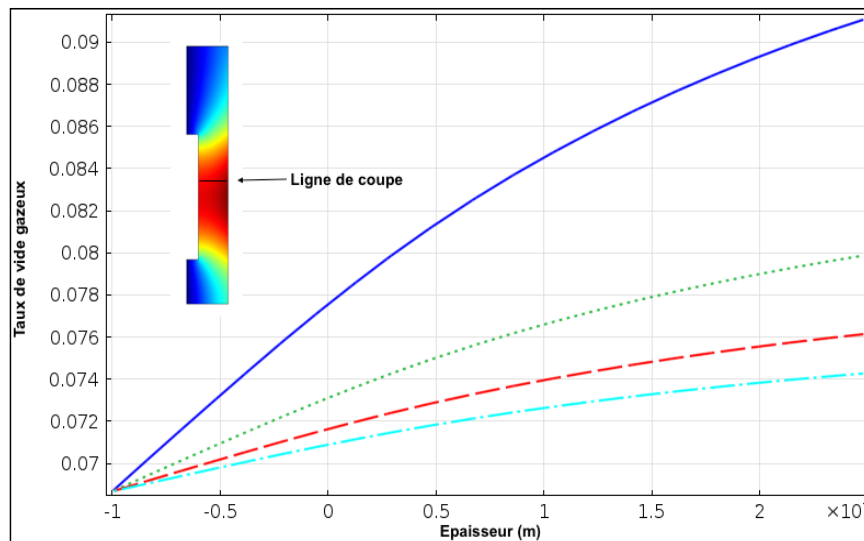


FIGURE III.20 – Distribution du taux de vide le long de l'AME pour différents coefficients de dispersion, $D_{\alpha} = 6.66.10^{-7} m^2/s$ [-], $D_{\alpha} = 1.332.10^{-6} m^2/s$ [•], $D_{\alpha} = 1.998.10^{-6} m^2/s$ [- -], $D_{\alpha} = 2.664.10^{-6} m^2/s$ [- • -] à pression atmosphérique et température ambiante

e) Exploitation du modèle

Dans cette section, nous proposons une exploitation du modèle numérique vis-à-vis des profils de température, de teneur en eau, des surtensions anodique/cathodique. Le modèle est paramétré dans le cas de la première cellule, c'est-à-dire pour une cellule basse pression, basse température et une cathode asséchée (cf table III.2) [28].

i) Transfert de matière à la membrane

La distribution de la teneur en eau est une information difficilement mesurable. Cependant en mode piles à combustible certains auteurs ont proposé des techniques de mesure de distribution de courant et de distribution de résistance ohmique. Les auteurs ont montré qu'au sein de l'assemblage membrane électrodes (AME), il existe d'importantes variations locales de la densité de courant et de la résistance ohmique [116]. Nous proposons dans cette section des profils de distribution en température et en teneur en eau obtenue numériquement le long de l'épaisseur de l'AME (de 0 m à 3.10^{-4} m) pour les différents régimes bulleux (CB régime et NCB régime).

NCB Régime

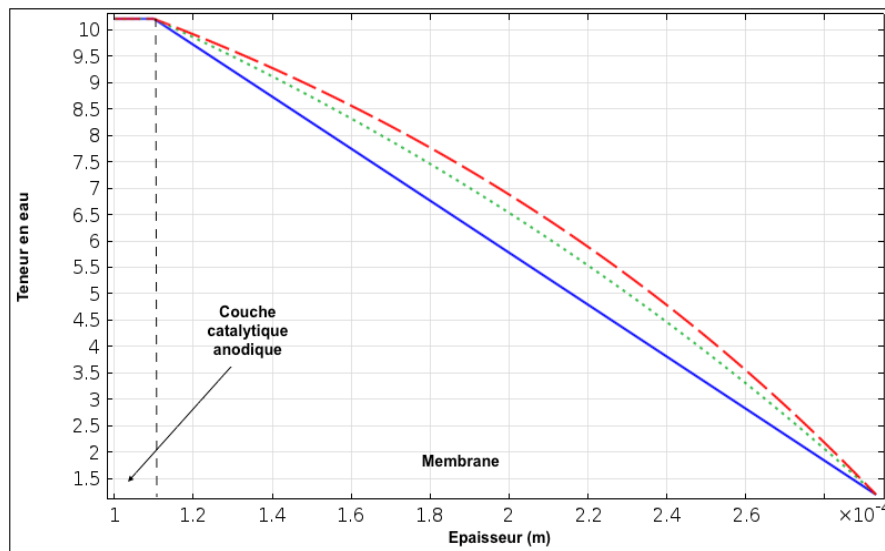


FIGURE III.21 – Distribution de la teneur en eau dans la profondeur de l'AME pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.005 A.cm^{-2}$ [-], $J_0 = 0.105 A.cm^{-2}$ [•], $J_0 = 0.155 A.cm^{-2}$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante

La figure III.21 montre la répartition de la teneur en eau pour différents points

de fonctionnement dans le cas d'une cathode asséchée ($\lambda_c = 1$). Pour des points de fonctionnement proche de la tension réversible ($J_0=0.005 A/cm^2$), nous voyons clairement que le transfert de matière est piloté par la diffusion avec une répartition quasi linéaire l'AME. En s'éloignant de la tension réversible, la distribution de la teneur en eau est parabolique. Cela présuppose que le transfert de matière est piloté par le flux electro osmotique lors des moyennes et des hautes densités de courant. Ces résultats ne peuvent pour le moment être comparés et validés à des mesures expérimentales (cf Chapitre V perspectives). Cependant ces résultats corroborent les résultats obtenus dans le cas des piles à combustible de type PEM[145].

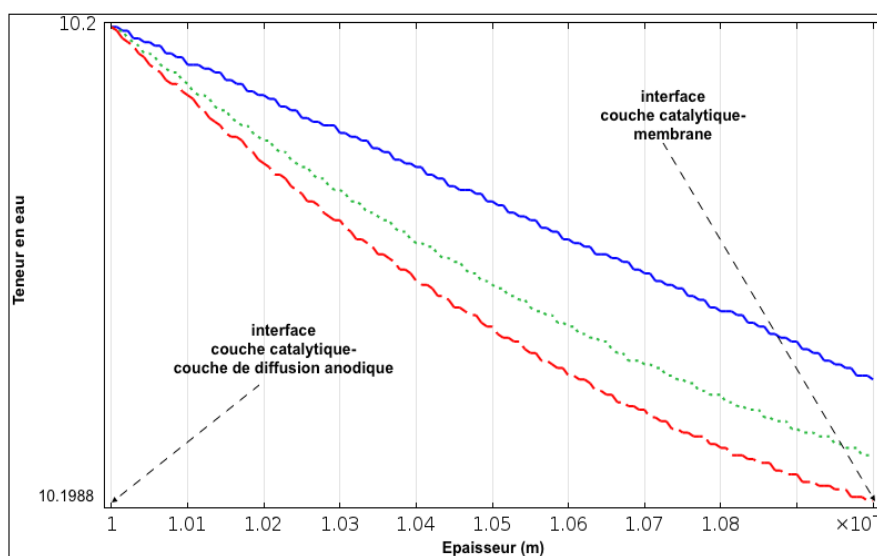


FIGURE III.22 – Distribution de la teneur en eau dans la profondeur de la couche de catalytique pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.005 A/cm^2$ [-], $J_0 = 0.105 A/cm^2$ [•], $J_0 = 0.155 A/cm^2$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante

La figure III.22 montre la distribution de la teneur en eau le long de la couche catalytique anodique. Pour rappel, la couche catalytique anodique est le lieu de réaction électrochimique. L'espèce H_2O est consommée et la teneur en eau du milieu baisse sensiblement lors du procédé électrochimique. Cependant, les résultats numériques montrent une répartition quasi homogène le long de la couche et une fluctuation non significative. En effet, la teneur en eau à l'entrée et à la sortie de la couche de diffusion est proche de la teneur en eau de saturation, c'est-à-dire $\lambda_a = 10.2$. Cette information nous permettra de poser une teneur en eau quasi constante à la couche catalytique dans le chapitre de la modélisation analytique (chapitre IV).

La figure III.23 montre la sensibilité de la teneur en eau moyenne à la membrane vis-à-vis du coefficient de diffusion de eau D_{λ_m} . Plus le coefficient de diffusion est faible et plus l'état d'hydratation est amélioré. Si l'on considère que ce coefficient de diffusion est lié à la porosité de milieu. L'état d'hydratation membranaire est donc corrélé à la porosité. En particulier, un abaissement de la porosité augmente la teneur moyenne du milieu pour le NBC régime.

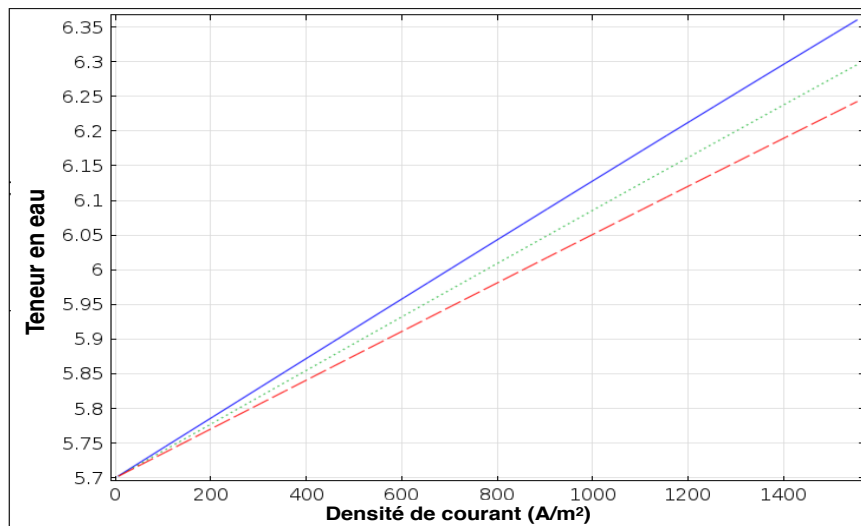


FIGURE III.23 – Teneur en eau moyenne à la membrane pour différents coefficients de diffusion, $D_{\lambda_m} = 2.67.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [-], $D_{\lambda_m} = 2.99.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [•], $D_{\lambda_m} = 3.3.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [- -]

BC Régime

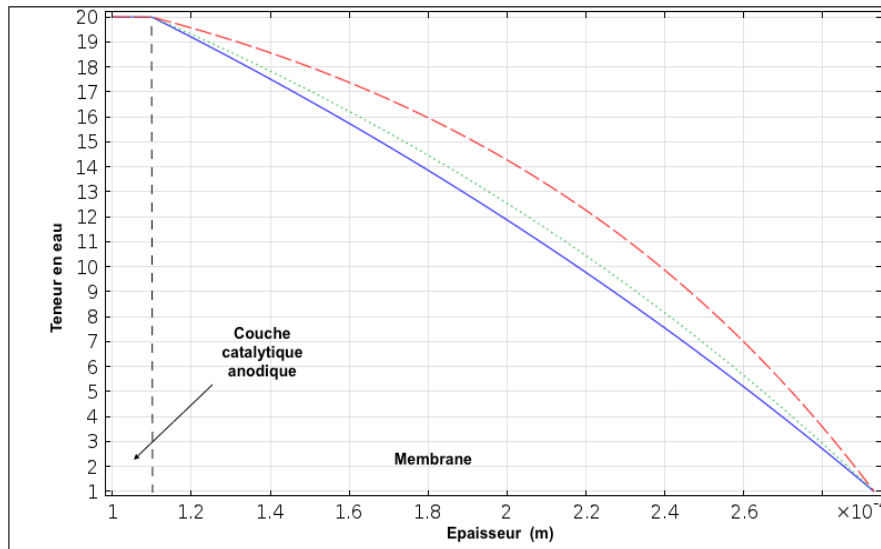


FIGURE III.24 – Distribution de la teneur en eau dans l'épaisseur de la couche catalytique anodique-membrane pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.16 \text{ A/cm}^2$ [-], $J_0 = 0.25 \text{ A/cm}^2$ [•], $J_0 = 0.5 \text{ A/cm}^2$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante

L'accès en eau fraîche est amélioré et l'état d'hydratation moyen de la membrane est augmenté. La figure III.25 montre ce phénomène avec un $\lambda_a = 20$. Pour le CB régime la zone de fonctionnement se situe dans la zone de la chute ohmique c'est-à-dire pour des densités de courant moyennes. Les résultats numériques montrent l'allure non linéaire de la distribution de teneur en eau, qui nous laisse à penser que pour le CB régime le transfert de matière est piloté par le flux electro-osmotique. La figure III.22 montre la distribution de la teneur en eau le long de la couche catalytique. D'après les résultats numériques pour $J_0 = 5.10^{-3}$ à 0.155 A.m^{-3} , la répartition est quasi-homogène le long de la couche catalytique. Même si la variabilité de la teneur en eau le long à la couche catalytique est plus importante pour cette plage de densité de courant, la teneur eau eau à l'entrée et à la sortie de la couche de diffusion est proche de la teneur de saturation, c'est-à-dire $\lambda_a = 20$. Cette information nous permettra de poser une teneur en eau quasi constante à la couche catalytique pour la suite des travaux pour le NCB régime.

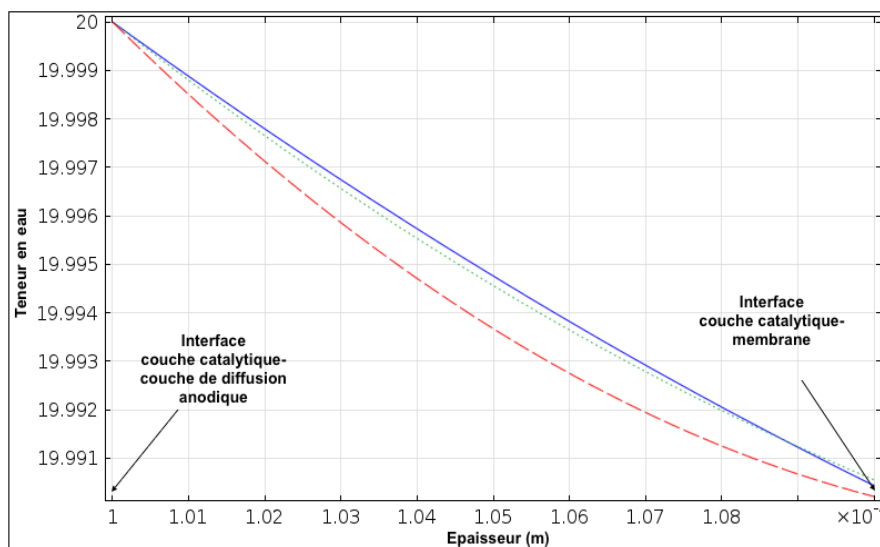


FIGURE III.25 – Distribution de la teneur en eau dans la profondeur de la couche catalytique pour différents points de fonctionnement, $J_0 = 0.16 \text{ A/cm}^2$ [-], $J_0 = 0.25 \text{ A/cm}^2$ [•], $J_0 = 0.5 \text{ A/cm}^2$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante

La figure IV.17 montre la teneur en eau à la membrane pour différent coefficient de diffusion de celle-ci. Les résultats montrent une grande sensibilité au coefficient de diffusion. Plus la diffusion sera faible et plus l'état d'hydratation se verra améliorer. Nous pouvons conclure que pour le BC et le NCB un abaissement du coefficient de diffusion de la membrane modifie l'état d'hydratation, augmente la conductivité, abaisse le niveau de la chute ohmique et augmente les performances électrochimiques. Contrairement aux piles à combustible [116] l'augmentation de la densité de courant améliore l'état d'hydratation de l'AME.

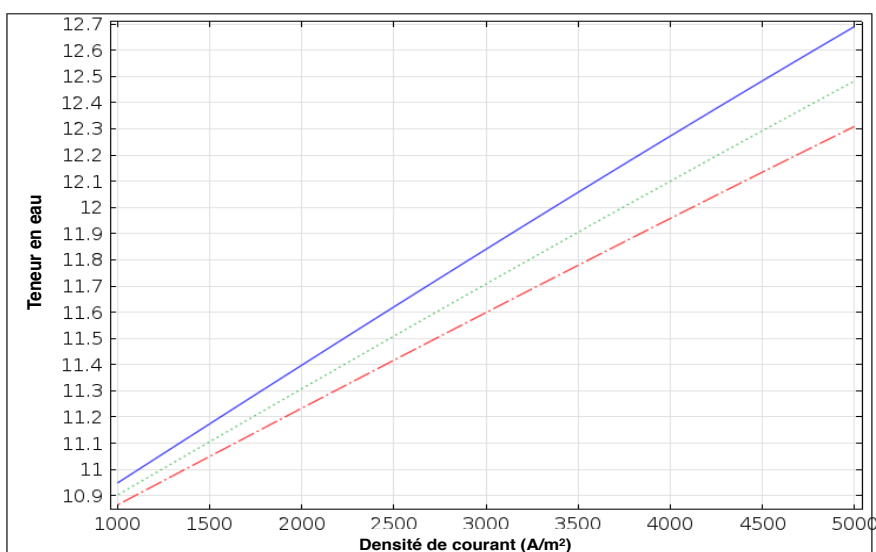


FIGURE III.26 – Teneur en eau moyenne à la membrane pour différents coefficients de diffusion, $D_{\lambda_m} = 2.67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [-], $D_{\lambda_m} = 2.99 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [•], $D_{\lambda_m} = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [-] à pression atmosphérique et température ambiante

ii) Transfert de matière à la couche de diffusion anodique

La figure III.27 montre les distributions du taux de vide à la couche de diffusion pour différents points de fonctionnement. Ces résultats montrent l'hétérogénéité du taux de vide gazeux. Comme on peut s'y attendre, le centre de la couche de diffusion (dent de coltage) est le lieu d'accumulation du taux de vide gazeux. Inversement, les entrées et sorties sont moins chargées en concentration d'oxygène. L'hétérogénéité constatée est sensiblement la même pour les différents points de fonctionnement (1.5 V, 1.9 V, 2.1 V). Ces informations sont importantes dans le cas de dimensionnement de couche de diffusion. Cependant, cette vision macroscopique ne suffit pas à informer plus précisément sur le comportement bi-phasique de la couche de diffusion. Il faudrait en ce sens développer des approches 1 D locale de la couche de diffusion comme celles rapportées par *Nouri et al.* [97] ou comme celles rapportées par *Flipo et al.* [39] pour les piles à combustible.

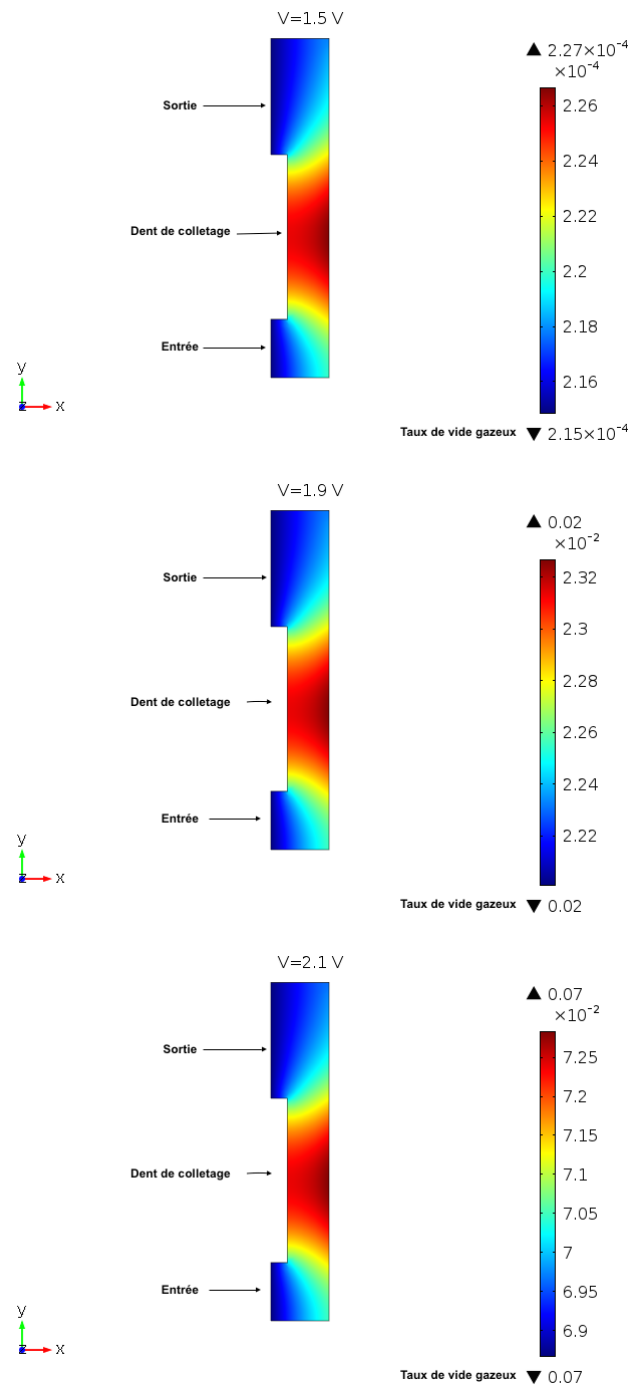


FIGURE III.27 – Repartition de taux de vide à la couche de diffusion anodique pour différentes tension de cellule $V_{cell}=1.5V$, $V_{cell}=1.9 V$, $V_{cell}=2.1 V$ à pression atmosphérique et température ambiante

iii) Comportement thermique de l'AME

La figure III.28 montre la distribution de température le long de l'AME pour différents tensions de cellule. Comme on peut s'y attendre, la membrane est le lieu où l'élévation en température est la plus importante. En effet, les principales sources de chaleur de l'E-PEM sont centralisées à l'AME. En particulier, une production de chaleur volumique dans le domaine membranaire et une production de chaleur due aux surtensions anodiques et cathodiques aux interfaces membrane/couche de réaction. Ce constat a été rapporté dans la littérature [28]. Il est intéressant de remarquer que l'augmentation en température est réellement significative (2 K d'écart) pour les hautes densités de courant c'est-à-dire 2.4 V. Pour des points de fonctionnement plus bas (i.e 1.5 et 2.1 V), la variation de température $T - T_{el}$ ne dépasse pas 0.2 K. En vue de ces résultats, l'hypothèse d'un fonctionnement isotherme est quasi vraie, et cela pour des points de fonctionnement proche de la chute ohmique, de la zone d'activation et du potentiel réversible. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par *Ramousse et al.* [115] dans le cas des piles à combustible et ceux rapportés par *Dedigama et al.* [28] dans le cas d'un électrolyseur PEM.

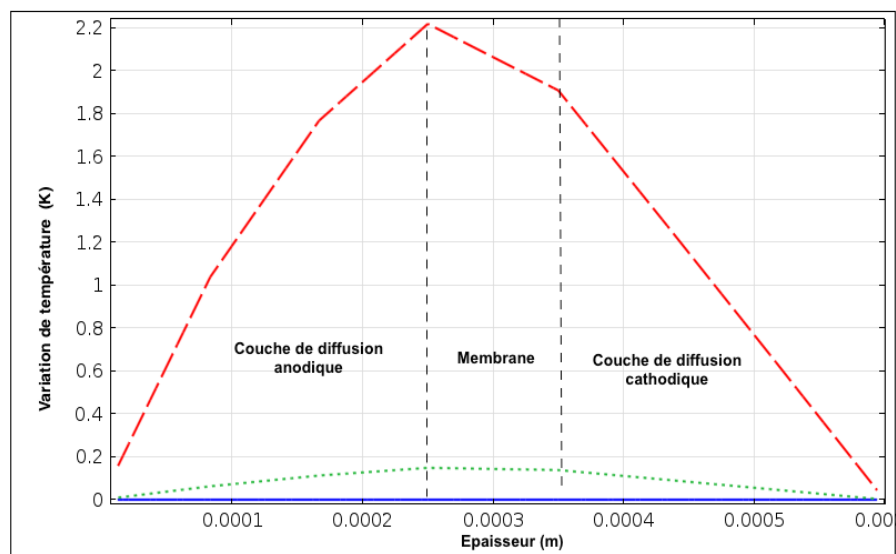


FIGURE III.28 – Distribution de la température l'AME pour différents points de fonctionnement, $V_{cell} = 1.5 \text{ V}$ [-], $V_{cell} = 2.1 \text{ V}$ [•], $V_{cell} = 2.4 \text{ V}$ [- -] à pression atmosphérique et température ambiante

iv) Surtension aux couches catalytiques

A l'anode et la cathode

La figure III.29 montre les surtensions anodiques et cathodiques dissociées. La surtension anodique prédomine devant la surtension cathodique. Malgré une surtension anodique prépondérante, ces résultats informent que la surtension cathodique n'est pas négligeable dans l'expression de la surtension totale. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [88] [92], où la surtension anodique est 3 à 4 supérieures à la surtension cathodique. Ces résultats mériteraient d'être validés par le biais de mesures effectuées par des électrodes de références [66].

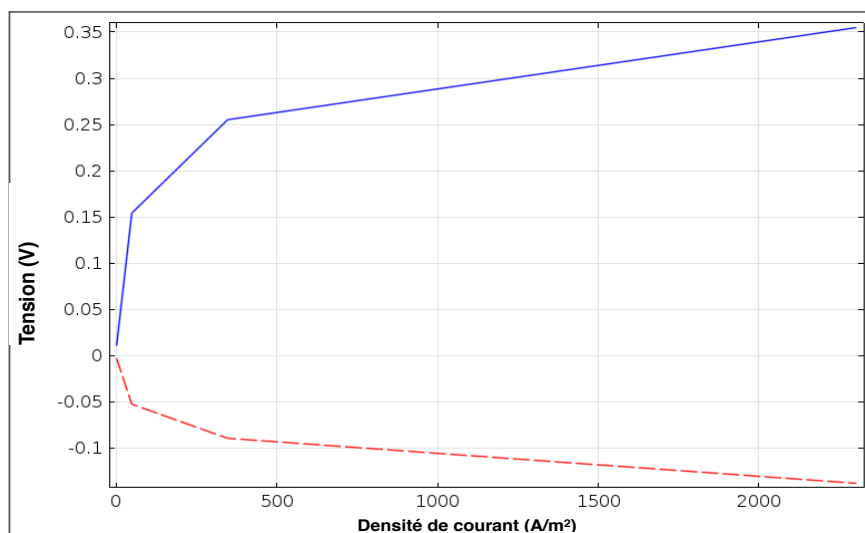


FIGURE III.29 – Surtension anodique [-], et cathodique [- -]

v) Termes sources surfaciques et volumiques

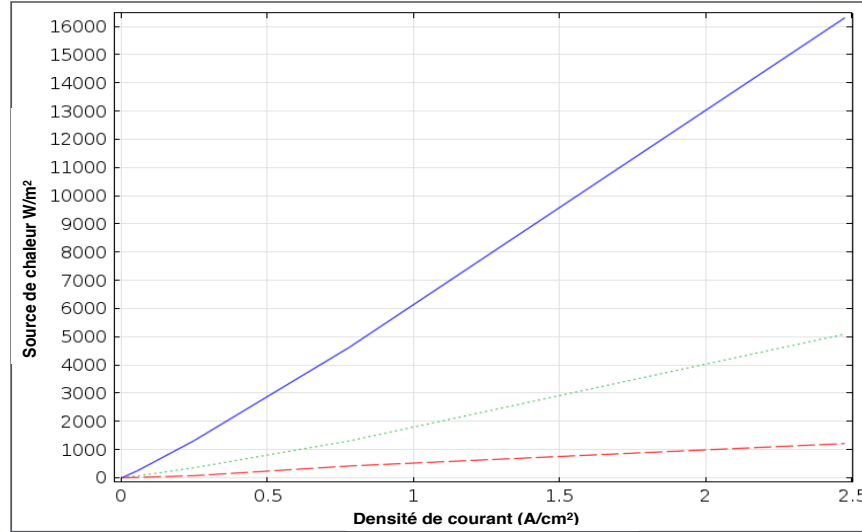


FIGURE III.30 – Sources de chaleur anodique numérique [-@] à pression atmosphérique et température ambiante, cathodique [•] et à la membrane [- -]

La figure III.30 montre la comparaison entre les productions de chaleurs à l'anode, à la cathode du système et à la membrane. Étant essentiellement due aux surtensions d'activation, la production de chaleur à l'anode du système est prépondérante devant celle présente à la cathode. Ce résultat fait donc sens et conforte les résultats rapportés dans la littérature. Si l'on corrobore ces résultats avec les distributions de température à l'assemblage membrane électrodes. On constate un maximum de température à l'interface couche catalytique/membrane. Ce point maximum de température s'explique par la prédominance du terme source de chaleur présent à l'anode du système.

5) Conclusion

Ce chapitre de modélisation numérique a mis en évidence l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances électrochimiques. Le modèle numérique se base sur la mise en équation macroscopique du transfert de chaleur à l'assemblage membrane électrodes, du transfert de matières aux couches de diffusion, de la cinétique électrochimique à la couche de réaction cathodique, et d'une mise en équation locale de la cinétique électrochimique de la couche catalytique anodique et du transfert de matières à la membrane.

Cette étude a permis de mettre en exergue deux sous-régimes présents lors des petites et moyennes densités de courant : le NCB régime et le CB régime qui n'ont pas encore été constatés dans la littérature :

- Le NCB régime : représente un régime de petites bulles non coalescées apparaissant lors des petites densités de courant.
- le CB régime : représente un régime de bulles coalescées apparaissant lors des moyennes densités de courant.

Ces deux régimes bulleux imposeront deux états d'hydratation membranaire distincts :

- Pour le NCB régime, les résultats ont montré que le transfert de matière à la membrane et à la couche catalytique est piloté par un transport d'eau sous forme gazeuse et que la teneur moyenne de l'environnement sera proche d'un état de vapeur d'eau saturante.
- Pour le CB régime les résultats ont montré que le transfert de matière à la membrane et à la couche catalytique est piloté par un transport d'eau sous forme liquide à la couche catalytique et vapeur à la membrane.

L'exploitation du modèle numérique propose des profils de distribution de la teneur en eau et de température, qui ne peuvent cependant être pour le moment comparés à des résultats expérimentaux. Les informations obtenues apportent une contribution à la phénoménologie interne des E-PEMs qui pourront être utilisées lors de conception d'AME. La température n'impacte pas le comportement bulleux de l'anode du système. En particulier, la transition entre le NCB régime et le CB régime n'est pas modifiée par la température de fonctionnement.

Ensuite, les résultats numériques ont pu montrer que la topologie de la couche de diffusion est un paramètre central pour le contrôle des quantités de gaz dans les canaux de distribution. Il en va de même pour la topologie des canaux de distribution qui impactent les transitions bulleuses entre le NCB régime le BC régime, mais aussi pour le Slug Flow régime.

En conclusion, cette étude contribue à la compréhension des phénomènes au coeur de l'électrolyseur pour les petites et moyennes de densité de courant. L'hypothèse est la suivante : **l'état d'hydratation de la membrane est un phénomène limitant pour les électrolyseurs PEM basse pression**, et cela malgré un état d'hydratation a priori optimal.

D'apparence contre-intuitive, cette explication explique les non-linéarités constatées dans le chapitre II « étude préliminaire » et apporte une contribution à la compréhension des électrolyseurs basse pression et basse température. Ce chapitre de modélisation numérique a fait l'objet d'une publication dans la revue « International Journal of Hydrogen Energy ».

A ce stade de l'étude, nous avons pu expliquer et étudier les phénomènes présents lors des petites et moyennes densités de courant. Il apparaît désormais nécessaire

de quantifier et de décrire la phénoménologie présente pour les hautes densités de courant. Le chapitre suivant propose une démarche originale de modélisation analytique qui permet de quantifier l'influence du régime Slug Flow sur les performances électrochimiques. Cela permettra de balayer et de modéliser les trois zones de fonctionnement des E-PEMs.

Chapitre IV: Modélisation analytique

1)	Introduction	137
2)	Géométrie 1D considérée et hypothèses	137
a)	Géometries	137
b)	Hypothèses	138
3)	Mise en équation	139
a)	Approche électrochimique	139
b)	Bilan de matières	141
4)	Approche adimensionnelle	143
a)	Électrochimie adimensionnelle	144
b)	Bilan de charge à la membrane	145
c)	Conditionx aux limites	145
d)	Recapitulatif des mises en équation	145
5)	Transfert de matière adimensionnel à la membrane	146
6)	Résolution analytique	147
a)	Electrochimie	147
b)	Transfert de matière à la membrane	150
7)	Nombres adimensionnels	151
a)	Le $\beta_{a,c,m}$	151
b)	Le pseudo-Wagner $\omega_{a,c}$	152
c)	Le γ_m	155
8)	Validation et exploitation du modèle	156
a)	Validation du modèle	157
b)	Exploitation du modèle	163
9)	Conclusion	173

1) Introduction

Le présent chapitre décrit la modélisation analytique d'une mono cellule d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons basse pression, basse température. Cette étude analytique s'axe sur l'assemblage membrane électrodes comprenant les couches de diffusion anodique et cathodique, les couches catalytiques anodique et cathodique et la membrane. Nous utiliserons une échelle 1D pour la description du transfert de matière dans les couches de diffusion, des couches catalytiques et du bilan de charge dans l'AME. Afin de quantifier les distributions et les valeurs moyennes de teneur en eau et de courant à l'AME. Nous effectuerons une résolution analytique des équations différentielles représentant les phénoménologies à l'AME.

La modélisation analytique permet d'obtenir des nombres adimensionnels opérationnels et intrinsèques au système E-PEM. Ces nombres serviront à caractériser la mono cellule par le biais de courbes de polarisation et d'identifier des paramètres intrinsèques au E-PEM tels que les densités de courant d'échanges. Enfin, les nombres adimensionnels obtenus permettront de quantifier l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances électrochimiques pour trois plages de fonctionnement : les petites densités de courant, les moyennes densités de courant et les hautes densités de courant. Ces travaux sont inspirés des recherches rapportées dans la littérature portant sur l'adimensionnement de l'AME d'une pile à combustible [48] [61]. Cependant, l'approche adimensionnelle des électrolyseurs basse pression à membrane échangeuse de protons n'a pas encore été proposée.

2) Géométrie 1D considérée et hypothèses

La section suivante décrit les hypothèses du modèle analytique ainsi que la géométrie 1D utilisée lors de l'approche analytique.

a) Géométries

La figure IV.1 montre la géométrie considérée. Y sont représentés, les couches de réaction et la membrane (la couche de diffusion étant totalement saturée en eau, nous avons choisi de représenter uniquement les couches catalytiques et la membrane).

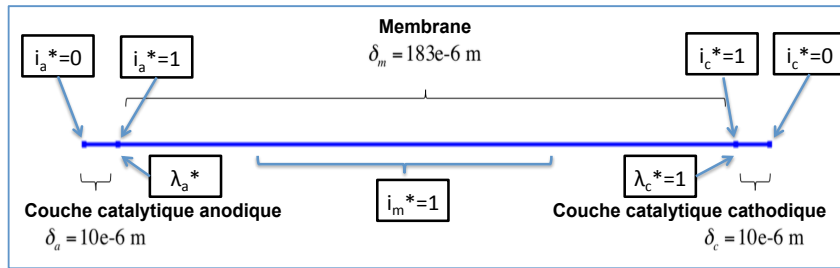


FIGURE IV.1 – Représentation schématique 1D d'un élément du cœur d'électrolyseur PEM

b) Hypothèses

La résolution analytique des équations différentielles impose une linéarité dans les mises en équation pour obtenir des solutions analytiques. Dans le cadre d'une première approche analytique, nous considérons le système isotherme dans les couches de diffusion, les couches catalytiques et la membrane. Aussi, les résultats numériques obtenus au chapitre de modélisation numérique, ont montré que le gradient de teneur en eau est négligeable à la couche catalytique (cf figure III.22). Dans cette approche, la couche catalytique anodique est totalement saturée en eau $\lambda_a = Cst$. Nous n'effectuerons pas de bilan de flux pour l'obtention de la teneur en eau, et nous admettrons que $\lambda_a = 10.2$ aux couches catalytiques. Enfin, nous admettons que pour les petites densités de courant, il existe un régime de bulles non coalescées (NCB régime), pour les moyennes densités de courant il existe un régime de bulles coalescées (CB régime) et pour les hautes densités de courant il existe un régime d'obstruction bulleuse nommé le Slug Flow régime.

Les hypothèses prises en compte sont :

- Le régime est stationnaire $\frac{d}{dt} = 0$
- Le système est isotherme $T_{el} = Cst$
- La conductivité électrique est prépondérante devant la conductivité protonique
- La couche de diffusion et la couche de réaction anodique sont totalement saturées en eau
- Le courant protonique à la couche de diffusion anodique est nul
- On considère 3 régimes bulleux : Le NCB régime, le CB régime et le Slug Flow régime

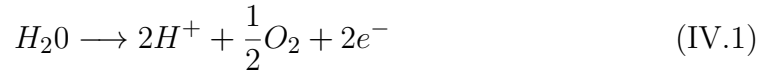
3) Mise en équation

Cette section décrit les phénoménologies prises en compte dans le modèle analytique. Elles reposent sur un bilan de matière à la membrane, un bilan de charges à l'AME et une cinétique électrochimique aux couches catalytiques. Nous utiliserons une échelle locale 1D.

a) Approche électrochimique

Pour rappel, les réactions électrochimiques aux couches catalytiques anodiques et cathodiques mises en jeu lors du procédé sont les suivantes :

A l'anode :



A la cathode :



Avec comme réaction globale :



i) A l'anode

La loi de Butler-Volmer est utilisée afin de décrire la cinétique électrochimique à l'électrode [96] [20] :

$$\frac{di_a}{dx} = \frac{\gamma}{\delta_{act}} i_{0,a} \left(e^{\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c F \eta_a}{RT}} \right) \quad (IV.4)$$

Cependant, lorsqu'un électrolyseur PEM fonctionne à des points de tension assez éloignés du potentiel d'équilibre E_{rev} ($\delta\eta > 200mV$), la loi de Butler Volmer se simplifie par (cf section I.1) .

$$e^{\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT}} \gg e^{-\frac{\alpha_c F \eta_a}{RT}} \quad (IV.5)$$

La cinétique électrochimique s'écrit alors :

$$\frac{di_a}{dx} = \frac{\gamma_a}{\delta_{act,a}} i_{0,a} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT_a}\right) \quad (IV.6)$$

Où α_a le coefficient d'échange électrochimique (-), T_a la température (K), η_a la surtension à la couche de réaction (V), γ_a le facteur de rugosité (-) [115] [6].

La couche catalytique se compose d'une phase ionique et d'une phase électrique. La surtension à la couche catalytique est la différence entre le potentiel ionique $\Phi_{ionique}$ et le potentiel électrique Φ_{elec} :

$$\eta_a = \Phi_{elec} - \Phi_{ion} \quad (IV.7)$$

La loi d'Ohm impose :

$$\nabla \Phi_{elec} = -\frac{i_{elec}}{\sigma_{elec,a}^{eff}} \quad (IV.8)$$

$$\nabla \Phi_{ion} = -\frac{i_a}{\sigma_{H^+,a}^{eff}} \quad (IV.9)$$

En 1D, la dérivée de l'équation IV.7 devient :

$$\nabla \eta_a = \nabla \Phi_{elec} - \nabla \Phi_{ionique} \quad (IV.10)$$

A la couche catalytique, la conductivité électrique est prépondérante devant la conductivité protonique[103], :

$$\sigma_{elec,a}^{eff} \gg \sigma_{H^+,a}^{eff} \quad (IV.11)$$

il en résulte que :

$$\nabla \eta_a = -\nabla \Phi_{ionique} \quad (IV.12)$$

Nous obtenons :

$$\frac{d\eta_a}{dx} = \frac{i_a}{\sigma_{H^+,a}^{eff}} \quad (IV.13)$$

Où $\sigma_{H^+,a}^{eff}$ la conductivité protonique effective de la phase Nafion de la couche de réaction ($S.m^{-1}$). La conductivité protonique est obtenue par le modèle de Neubrand [67] [115].

$$\sigma_{H^+} = (0.0013\lambda^3 + 0.0298\lambda^2 + 0.2658\lambda) \exp(EA(\frac{1}{353} - \frac{1}{T})) \quad (IV.14)$$

En associant l'équation IV.6 et IV.13, Il en résulte une équation différentielle du second ordre non linéaire, mettant en jeu la densité de courant à la couche de réaction i_a (cf annexe B pour le développement mathématique) :

$$\boxed{i_a'' = \frac{\alpha_a F}{RT_a} i_a' i_a} \quad (IV.15)$$

ii) A la cathode

Comme pour la couche catalytique anodique, la cinétique électrochimique à la cathode s'obtient par une loi de Tafel :

$$\frac{di_c}{dx} = -\frac{\gamma_c}{\delta_{act,c}} i_{0,c} \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_c}{RT_c}\right) \quad (\text{IV.16})$$

Le développement similaire qu'a l'anode nous informe que

$$\boxed{i_c'' = -\frac{\alpha_c F}{RT_c} i_c' i_c} \quad (\text{IV.17})$$

iii) A la membrane

La membrane est électriquement isolée. Seuls les protons peuvent migrer de l'anode vers la cathode. Dans un cas de fonctionnement théoriquement parfait, nous ne considérons aucune accumulation de protons. La distribution de la surtension s'écrit par le biais d'un bilan de charges :

$$\frac{d\eta_m}{dx} = -\frac{i_m}{\sigma_{H^+,m}^{eff}} \quad (\text{IV.18})$$

Nous considérons une densité de courant constante à la membrane et égale à la densité d'opération imposée par l'utilisateur J_0 :

$$i_m = J_0 \quad (\text{IV.19})$$

Où J_0 la densité de courant d'opération (A/m^2). Nous obtenons une équation différentielle du premier ordre :

$$\boxed{\eta_m' = -\frac{J_0}{\sigma_m^{H^+}}} \quad (\text{IV.20})$$

La conductivité protonique $\sigma_{H^+,c}^{eff}$ est définie par l'équation IV.14

b) Bilan de matières**i) A l'anode**

Nous admettons l'hypothèse que la couche de diffusion et la couche de réaction anodique sont totalement saturées en eau, on obtient donc :

$$\lambda_a = \lambda_{sat} \quad (\text{IV.21})$$

$\lambda_{cc,a}$ la teneur en eau à la couche de réaction et λ_{sat} teneur en eau de saturation.

La teneur en eau à la cathode du système dépend des conditions opératoires de fonctionnement (ie la densité de courant d'opération J_0 et des paramètres topologiques de la membrane). L'état d'hydratation est obtenu par le biais de l'équation III.55. A l'interface couche catalytique/couche de diffusion anodique, le chapitre III "modélisation numérique" a montré que :

Pour le NCB régime :

$$\lambda_{sat,vap} = 10.2 \quad (IV.22)$$

Pour le CB régime :

$$\lambda_{sat,liq} = 17 \quad (IV.23)$$

Pour le slug flow régime, nous considérons un état d'hydratation similaire au CB régime :

$$\lambda_{sat,liq} = 17 \quad (IV.24)$$

ii) A la cathode

Dans le cas d'une cathode hydratée, la couche de diffusion et la couche de réaction ont une répartition en eau homogène, on obtient :

$$\lambda_c = \lambda_{sat,liq} = 22 \quad (IV.25)$$

iii) A la membrane

Nous considérons à la membrane un flux de diffusion de l'eau et un flux electro osmotique. Le flux diffusif s'apparente à une loi de Ficks et le flux électro-osmotique est directement couplé à la teneur en eau λ_m [115].

$$N_{\lambda}^m = \frac{D_{\lambda}^{eff} \rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda_m}{dx} \quad (IV.26)$$

$$N_{eo}^m = \frac{J_0 \tau_0}{F} \lambda_m \quad (IV.27)$$

Le bilan de Flux à la membrane informe que :

$$\boxed{\frac{D_{\lambda_m}^{eff} \rho_{dry}}{EW} \lambda_m'' - \frac{J_0 \tau_0}{F} \lambda_m' = 0} \quad (IV.28)$$

Où $D_{\lambda_m}^{eff}$ le coefficient de diffusion de l'eau efficace à la membrane ($m^2.s^{-1}$), EW la masse équivalente de la membrane $kg.m^{-3}$, ρ_{dry} la masse volumique de la membrane à sec ($kg.m^{-3}$) et τ_0 le coefficient d'échange électro-osmotique (-). Nous obtenons une équation différentielle du second ordre linéaire sans second membre.

4) Approche adimensionnelle

Dans cette section, nous proposons une méthode d'adimensionnement. L'objectif principal est d'obtenir un ensemble d'équations différentielles adimensionnelles pilotées par des nombres adimensionnels représentant la phénoménologie du coeur de la mono cellule E-PEM. Nous posons comme paramètres adimensionnels :

Les densités de courant adimensionnelles :

$$i_{a,c,m}^* = \frac{i_{a,c,m}}{J_0} \quad (\text{IV.29})$$

Les surtensions d'activations adimensionnelles :

$$\eta_{a,c}^* = \frac{\eta_{a,c}}{\frac{RT}{\alpha_{a,c}F}} \quad (\text{IV.30})$$

La chute ohmique adimensionnelle :

$$\eta_m^* = \frac{\eta_m}{\frac{RT}{F}} \quad (\text{IV.31})$$

Les longueurs caractéristiques :

$$x_{a,c,m}^* = \frac{x_{a,c,m}}{\delta_{a,c,m}} \quad (\text{IV.32})$$

La teneur en eau adimensionnelle :

$$\lambda_m^* = \frac{\lambda_m}{\lambda_m^{sat}} \quad (\text{IV.33})$$

Le flux diffusif adimensionnel :

$$N_\lambda^* = \frac{N_\lambda^m}{N_{eo}^{m,sat}} \quad (\text{IV.34})$$

Le flux électro-osmotique adimensionnel :

$$N_{eo}^* = \frac{N_{eo}^m}{N_{eo}^{m,sat}} \quad (\text{IV.35})$$

Où J_0 la densité de courant d'opération ($A.m^{-2}$), $\alpha_{a,c}$ les coefficients d'échanges anodique et cathodique (-), R constant des gaz parfaits ($J/mol/k$), F la constante de faraday (C/mol), T la température (K), $\delta_{a,c,m}$ les épaisseurs de couche la couche catalytique anodique , cathodique et de la membrane (m), λ_m^{sat} la teneur en eau de saturation (-).

λ_m^{sat} la teneur en eau de saturation (-) est une donnée connue du problème. Sa qualification est obtenue a priori par la relation III.55. C'est pourquoi les flux traversant la membrane sont adimensionnés par rapport au flux électro-osmotique de référence $N_{eo}^{m,sat}$ dépendant de λ_m^{sat} et défini par :

$$N_{eo}^{m,sat} = \frac{J_0 \tau_0}{F} \lambda_{sat} \quad (IV.36)$$

a) Électrochimie adimensionnelle

i) A l'anode

En considérant l'équation différentielle III.23 et les variables adimensionnelles IV.32, IV.29, IV.30, la densité de courant adimensionnelle i_a^* est régie par l'équation différentielle suivante (cf annexe B) :

$$i_a^{*''} = \beta_a i_a^{*'} i_a^* \quad (IV.37)$$

On obtient un nombre adimensionnel opérationnel dépendant de la densité de courant d'opération J_0 :

$$\beta_a = \frac{J_0 \delta_a F}{RT_a \sigma_{H^+,a}^{eff}} \quad (IV.38)$$

La surtension adimensionnelle est obtenue par la loi de Tafel (cf équation IV.6) :

$$i_a^{*'} = \xi_a \exp(\eta_a^*) \quad (IV.39)$$

Où

$$\xi_a = \frac{\gamma_a i_{0,a}}{J_0} \quad (IV.40)$$

ii) A la cathode

La démarche est similaire à la cathode :

$$i_c^{*''} = -\beta_c i_c^{*'} i_c^* \quad (IV.41)$$

On obtient un nombre adimensionnel opérationnel dépendant de la densité de courant d'opération J_0 :

$$\beta_c = \frac{J_0 \delta_c F}{RT_c \sigma_{H_c^+}^{eff}} \quad (IV.42)$$

$$i_c^{*'} = -\xi_c \exp(-\eta_c^*) \quad (IV.43)$$

b) Bilan de charge à la membrane

À partir de l'équation IV.31, la chute ohmique à la membrane s'écrit :

$$\eta'_m{}^* = -\beta_m \quad (\text{IV.44})$$

On obtient un nombre adimensionnel opérationnel dépendant de la densité de courant d'opération J_0 :

$$\beta_m = \frac{J_0 \delta_m F}{RT \sigma_m^{H^+}} \quad (\text{IV.45})$$

c) Conditionx aux limites

Dans un fonctionnement théoriquement parfait, le courant protonique est nul à l'interface couche de diffusion/couche de réaction anodique :

Pour $x_a \in [0; \delta_a]$

$$i_a^*(0) = 0 \quad (\text{IV.46})$$

A l'interface couche de diffusion/couche catalytique cathodique, le courant protonique sera considéré comme nul :

Pour $x_c \in [\delta_a + \delta_m; \delta_a + \delta_m + \delta_c]$:

$$i_c^*(1) = 0 \quad (\text{IV.47})$$

En considérant un courant constant à la membrane égale à la densité de courant d'opération, on obtient : Pour $x_c \in [0; \delta_a]$:

$$i_a^*(1) = 1 \quad (\text{IV.48})$$

Pour $x_c \in [\delta_a + \delta_m; \delta_a + \delta_m + \delta_c]$:

$$i_c^*(0) = 1 \quad (\text{IV.49})$$

La figure IV.1 résume l'ensemble des conditions aux limites prises en compte dans le modèle analytique.

d) Recapitulatif des mises en équation

Les tableaux IV.1 et IV.2 donnent les récapitulatifs des équations différentielles obtenues, des nombres adimensionnels et des conditions aux limites relatives au bilan de charges :

A la couche catalytique anodique, on obtient :

TABLE IV.1 – Recapitulatif des mises en équation à l'anode

	Equations adimensionnelles	Paramètres adimensionnels	Conditions aux limites
Densité de courant adimensionnelle i_a^*	$i_a^{*''} = \alpha_a \beta_a i_a^{*'} i_a^*$	$\beta_a = \frac{J_0 \delta_a F}{RT_a \sigma_a^{H^+}}$	$i_a^*(0) = 0; i_a^*(1) = 1$
Surintensité adimensionnelle η_a^*	$i_a^{*'} = \xi_a \exp(\eta_a^*)$	$\xi_a = \frac{\gamma_a i_{0,a}}{J_0}$	

A la couche catalytique cathodique, on obtient :

TABLE IV.2 – Recapitulatif des mises en équation à la cathode

	Equations adimensionnelles	Paramètres adimensionnels	Conditions aux limites
Densité de courant adimensionnelle i_c^*	$i_c^{*''} = -\alpha_c \beta_c i_c^{*'} i_c^*$	$\beta_c = \frac{J_0 \delta_c F}{RT_c \sigma_c^{H^+}}$	$i_c^*(0) = 1; i_c^*(1) = 0$
Surintensités adimensionnelles η_c^*	$i_c^{*'} = -\xi_c \exp(-\eta_c^*)$	$\xi_c = \frac{\gamma_c i_{0,c}}{J_0}$	

5) Transfert de matière adimensionnel à la membrane

En associant les équations IV.34 IV.35 aux nombres adimensionnels donnés par les relations IV.32, III.55, on obtient à la membrane : les flux diffusif et electro-osmotique sous leurs formes adimensionnelles :

Le flux diffusif adimensionnel :

$$N_\lambda^* = \frac{D_\lambda^{eff} \rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_m^{sat}}{\delta_m N_{eo}^{m,sat}} \frac{d\lambda_m^*}{dx_m^*} \quad (IV.50)$$

Le flux électro-osmotique adimensionnel :

$$N_{eo}^* = \frac{J_0 \tau_0}{F} \frac{\lambda_m^{sat}}{N_{eo}^{m,sat}} \lambda_m^* \quad (IV.51)$$

Avec

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{D_\lambda^{eff} \rho_{dry}}{EW} \frac{\lambda_m^{sat}}{\delta_m N_{eo}^{m,sat}} \quad (IV.52)$$

$$\frac{1}{\Gamma_m} = \frac{J_0 \tau_0}{F} \frac{\lambda_m^{sat}}{N_{eo}^{sat}} \quad (\text{IV.53})$$

Nous obtenons finalement :

$$N_\lambda^* = \frac{1}{\chi_m} \frac{d\lambda_m^*}{dx_m^*} \quad (\text{IV.54})$$

$$N_{eo}^* = \frac{1}{\Gamma_m} \lambda_m^* \quad (\text{IV.55})$$

Le bilan de flux adimensionnel s'écrit :

$$\boxed{\gamma_m \lambda_m'^* - \lambda_m^* = \Gamma_m \phi} \quad (\text{IV.56})$$

Avec ϕ définie par :

$$\phi = N_\lambda^* - N_{eo}^* \quad (\text{IV.57})$$

et

$$\gamma_m = \frac{\Gamma_m}{\chi_m} \quad (\text{IV.58})$$

Finalement

$$\boxed{\gamma_m = \frac{D_\lambda^{eff} \rho_{dry} F}{EW J_0 \tau_0 \delta_m}} \quad (\text{IV.59})$$

Il est noté que l'équation différentielle obtenue est du premier ordre linéaire avec second membre. Cette équation dispose donc d'une unique solution sur \mathbb{R} .

6) Résolution analytique

Dans cette section, nous allons résoudre les équations différentielles précédemment obtenues, afin d'obtenir les distributions spatiales et les valeurs moyennées des densités de courant, des surtensions et de la teneur en eau à la membrane.

a) Electrochimie

i) Surtension à la couche catalytique

A l'anode et la cathode, les processus limitants pris en compte sont les réactions électrochimiques et la résistance protonique de la phase Nafion. Le couplage de ces deux phénomènes est à l'origine des surtensions aux couches catalytiques nommées

$\eta_{a,c}^*$. Les tableaux IV.1 et IV.2 montrent les équations différentielles obtenues mettant en jeu la densité de courant $i_{a,c}^*$. Il est intéressant de remarquer que ces équations sont non linéaires et du second ordre (cf annexe B pour le développement analytique). Elles possèdent des solutions analytiques définies par : A l'anode par :

$$i_a^* = \frac{1}{\frac{-\beta_a}{2}x_a^* + K_a} - \frac{1}{K_a} \quad (\text{IV.60})$$

A la cathode par :

$$i_c^* = \frac{1}{\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c} - \frac{1}{\frac{\beta_c}{2} + K_c} \quad (\text{IV.61})$$

Avec K_a et K_c constantes d'intégration définies en annexe B. Les équations IV.43 permettent d'écrire que :

$$\eta_a^* = -\ln\left(\frac{i_a^*}{\xi_a}\right) \quad (\text{IV.62})$$

$$\eta_c^* = \ln\left(\frac{i_c^*}{\xi_c}\right) \quad (\text{IV.63})$$

On obtient les distributions de surtensions dans la profondeur de l'AME :

$$\boxed{\eta_a^*(x_a^*) = -\ln\left(\frac{\beta_a}{2\xi_a}\left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a}\right)^2\right)} \quad (\text{IV.64})$$

$$\boxed{\eta_c^*(x_c^*) = \ln\left(\frac{\beta_c}{2\xi_c}\left(\frac{1}{\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c}\right)^2\right)} \quad (\text{IV.65})$$

on pose :

$$\omega_a = \frac{\beta_a}{\xi_a} \quad (\text{IV.66})$$

$$\boxed{\omega_a = \frac{F\gamma i_{0,a}\delta_a}{RT_a\sigma_{H^+,a}^{eff}}} \quad (\text{IV.67})$$

et

$$\omega_c = \frac{\beta_c}{\xi_c} \quad (\text{IV.68})$$

$$\boxed{\omega_c = \frac{F\gamma i_{0,c}\delta_c}{RT_c\sigma_{H^+,c}^{eff}}} \quad (\text{IV.69})$$

Les surtensions d'activation anodique et cathodique moyennes sont obtenues par la relation :

$$\overline{\eta_{a,c}^*} = \int_0^1 \eta_{a,c}^* dx_{a,c}^* \quad (\text{IV.70})$$

Finalement, les expressions mathématiques des surtensions moyennes d'activation sont (cf annexe B pour le développement mathématique) :

$$\overline{\eta_a^*} = \frac{2k_a}{\beta_a} \ln \left[\left(\frac{2k_a}{2k_a - \beta_a} \right)^2 \right] - \ln \left[\frac{2w_a}{(2k_a - \beta_a)^2} \right] - 2 \quad (\text{IV.71})$$

$$\overline{\eta_c^*} = \frac{2k_c}{\beta_c} \ln \left[\left(\frac{2k_c}{2k_c + \beta_c} \right)^2 \right] + \ln \left[\frac{2w_c}{(2k_c + \beta_c)^2} \right] + 2 \quad (\text{IV.72})$$

ii) Chute ohmique à la membrane

La distribution de la chute ohmique adimensionnelle à la membrane s'écrit (cf annexe B pour le développement mathématique) :

$$\eta_m = -\beta_m x_m^* + K_m \quad (\text{IV.73})$$

La constante d'intégration K_m est déterminée par la continuité de surtension à l'interface couche catalytique anodique/membrane :

$$\eta_{m,int}^* = \eta_{a,int}^* \quad (\text{IV.74})$$

d'où

$$\eta_m(x_m^*) = -\beta_m x_m^* + \eta_{a,int}^* \quad (\text{IV.75})$$

la chute ohmique moyenne à la membrane s'obtient par la relation :

$$\overline{\eta_m^*} = \int_0^1 \eta_m^* dx_m^* \quad (\text{IV.76})$$

Finalement nous obtenons :

$$\overline{\eta_m^*} = -\frac{\beta_m}{2} - \ln \left(\frac{\beta_a}{2\alpha_a} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a} \right)^2 \right) \quad (\text{IV.77})$$

iii) Surtension totale

La surtension théorique totale adimensionnelle η_t^* d'une mono cellule est la somme des surtensions d'activation et de la chute ohmique :

$$\overline{\eta_t^*} = \overline{\eta_a^*} + \overline{\eta_c^*} + \overline{\eta_{ohm}^*} \quad (\text{IV.78})$$

D'après les équations IV.71 et IV.72 et IV.77 cette surtension totale s'écrit :

$$\boxed{\overline{\eta_t^*} = \frac{2k_a}{\beta_a} \ln \left[\left(\frac{2k_a}{2k_a - \beta_a} \right)^2 \right] - \ln \left[\frac{2w_a}{(2k_a - \beta_a)^2} \right] - 2 + \left| \frac{2k_c}{\beta_c} \ln \left[\left(\frac{2k_c}{2k_c + \beta_c} \right)^2 \right] + \ln \left[\frac{2w_c}{(2k_c + \beta_c)^2} \right] + 2 \right| - \frac{\beta_m}{2} - \ln \left(\frac{\beta_a}{2\alpha_a} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a} \right)^2 \right)} \quad (\text{IV.79})$$

b) Transfert de matière à la membrane

i) A la membrane

La distribution de teneur en eau adimensionnelle à la membrane $\lambda_m^*(x_m^*)$ est la solution à l'équation différentielle linéaire du premier ordre définie à l'équation IV.56.

La distribution de teneur en eau à la membrane s'écrit :

$$\boxed{\lambda_m^*(x_m^*) = \frac{\lambda_a^* - \lambda_c^*}{1 - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right)} \left(\exp\left(\frac{x_m^*}{\gamma_m}\right) - 1 \right) + \lambda_a^*} \quad (\text{IV.80})$$

La teneur en eau adimensionnelle moyennée à la membrane se définit par :

$$\overline{\lambda_m^*} = \int_0^1 \lambda_m^* dx_m^* \quad (\text{IV.81})$$

Finalement on obtient :

$$\boxed{\overline{\lambda_m^*} = \lambda_a + \frac{\lambda_a^* - \lambda_c^*}{1 - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right)} \left(\gamma_m \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right) - \gamma_m - 1 \right)} \quad (\text{IV.82})$$

Il intéressant de remarquer que la teneur en eau moyennée à la membrane, est pilotée d'une part, par ses conditions aux limites et d'une autre part, par le nombre adimensionnel γ_m , qui nous le rappelons est de nature opérationnelle (dépendance à J_0).

7) Nombres adimensionnels

Les résolutions analytiques présentées dans la section IV.6 ont permis d'obtenir des expressions de teneur en eau, des surtensions totales et des densités de courant adimensionnelles pilotées essentiellement par des nombres adimensionnels intrinsèques et opérationnels à la mono cellule d'électrolyseur PEM (E-PEM). La section suivante propose une analyse phénoménologique de ces grandeurs.

a) Le $\beta_{a,c,m}$

$$\beta_{a,c,m} = \frac{J_0 \delta_{a,c,m} F}{RT_{a,c,m} \sigma_{H^+}^{eff}} \quad (\text{IV.83})$$

Les nombres adimensionnels $\beta_{a,c,m}$ sont dépendants de la densité d'opération J_0 , de la température de fonctionnement $T_{a,c,m}$ et de la conductivité protonique du milieu σ^{H^+} . Ainsi, ils sont directement dépendants du courant imposé J_0 et des conditions opératoires imposées par l'utilisateur ($T_{a,c,m}$). Ces nombres adimensionnels ($\beta_{a,c,m}$) sont donc de nature opérationnelle. D'un point de vue de la phénoménologie $\beta_{a,c,m}$ sont associés à un rapport entre le transfert de charge à l'AME et la conductivité protonique des couches catalytiques et de la membrane. En l'absence de courant de double de couche aux couches catalytiques, le transfert de charge est essentiellement de type faradique [40]. Le rapport de phénoménologie s'écrit donc :

$$\beta_{a,c,m} \approx \text{Courant faradique/Conduction protonique}$$

Il informe de plage de fonctionnement sur laquelle la mono-cellule A titre d'exemple, pour l'expérience présentée à la section II.7, nous avons décrit trois plages de fonctionnement attribuées aux 3 régimes bulleux :

- $J_0 = [0-0.05 \text{ A/cm}^2]$ pour le NCB régime
- $J_0 = [0.05-0.5 \text{ A/cm}^2]$ pour le CB régime
- $J_0 = [0.5-2 \text{ A/cm}^2]$ pour le Slug flow régime

Les plages de valeurs correspondantes pour les $\beta_{a,c,m}$ sont représentées à la figure IV.2 :

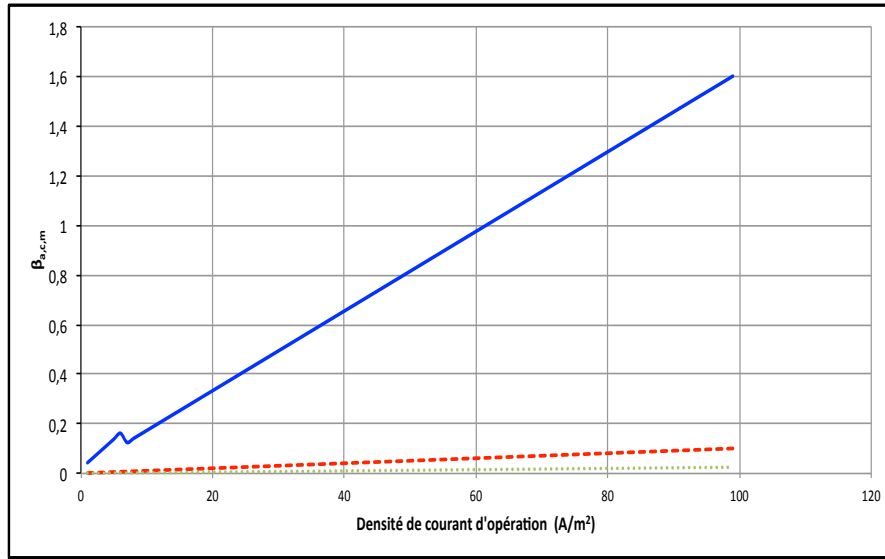


FIGURE IV.2 – Évolution du $\beta_{a,c,m}$ en fonction de la densité de courant d'opération β_m [-], β_c [•], β_a [- -] à pression atmosphérique et température $T_{el}=323$ K pour la mono cellule ITW à cathode hydratée

On remarque un nombre β_m prépondérant vis-à-vis de β_a et β_c . Cet écart est dû aux caractéristiques topologiques de la membrane. En particulier, elle possède une épaisseur plus importante et une conductivité protonique plus faible que celle des couches catalytiques.

b) Le pseudo-Wagner $\omega_{a,c}$

Les nombres $\omega_{a,c}$ sont donnés par la relation suivante :

$$\omega_{a,c} = \frac{F\gamma i_{0,a,c}\delta_{a,c}}{RT_{a,c}\sigma_{H^+,a,c}^{eff}} \quad (IV.84)$$

Ces nombres sont dépendants de la cinétique électrochimique $i_{0,a,c}$, de la rugosité du milieu γ , de son épaisseur $\delta_{a,c}$, de la température de fonctionnement $T_{a,c}$ et de la conductivité protonique du milieu $\sigma_{H^+,a,c}^{eff}$. La variabilité de celui-ci dépend essentiellement de la cinétique électrochimique et de la nature topologique de la couche catalytique. Ce nombre est de nature intrinsèque à la mono cellule E-PEM. En termes de phénoménologie le nombre $\omega_{a,c}$ est le rapport entre la cinétique électrochimique d'une couche catalytique et la conductivité protonique du milieu. On peut écrire que :

$$\omega_{a,c} \approx \text{Cinétique électrochimique/Conductivité protonique}$$

La quantification de la surtension aux couches catalytiques a été obtenue par la cinétique électrochimique et le bilan de charge. Ce type d'approche, déjà rapportée dans littérature [91] [110], permet de quantifier la surtension aux couches catalytiques et donne une description quasi totale de la couche catalytique d'un point de vue de l'électrochimie. Dans la littérature, l'influence de la conductivité protonique à la couche catalytique est quantifiée en établissant le rapport de la cinétique du transfert de charge par rapport à la chute ohmique de la couche catalytique. Ce rapport se nomme le nombre de Wagner [48]. Le nombre $\omega_{a,c}$ obtenu par la méthode adimensionnelle s'apparente à un pseudo Wagner.

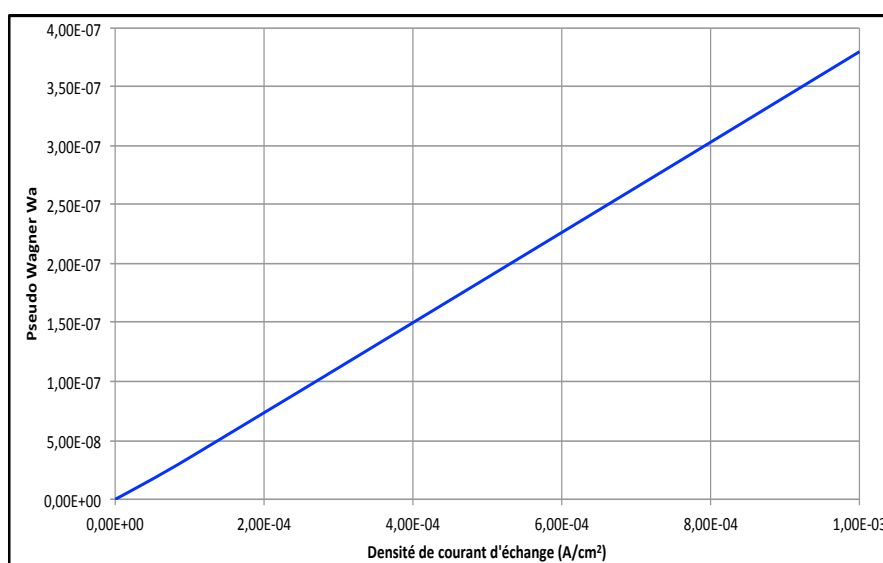


FIGURE IV.3 – Évolution de ω_a fonction de la densité d'échange i_0 pour une couche catalytique hydratée

La figure IV.3 montre l'évolution du pseudo nombre de Wagner $\omega_{a,c}$ en fonction de la densité de courant d'échange $i_{0,a,c}$. Comme on peut s'y attendre, $\omega_{a,c}$ évolue linéairement par rapport à la densité de courant d'échange i_0 . Les résultats numériques rapportés dans la littérature [32] montrent que l'augmentation de la densité de courant d'échange anodique améliore significativement les performances électro-chimiques des E-PEMs. En vue de ses résultats, une augmentation du nombre de Wagner est synonyme de bonnes performances électrochimiques des E-PEMs.

A contrario, une augmentation de la conductivité protonique à la couche catalytique abaisse les performances de la mono cellule. Ainsi un excès de phase ionique à la couche catalytique a un impact néfaste sur les performances électrochimiques de la couche catalytique. Cette information est importante dans le cadre d'optimisation

et de la compréhension des trois phases présentes aux couches catalytiques (phase ionique, phase catalytique, phase électrique), comme le montre l'étude entreprise par *Vielstich et al.* [137] [16].

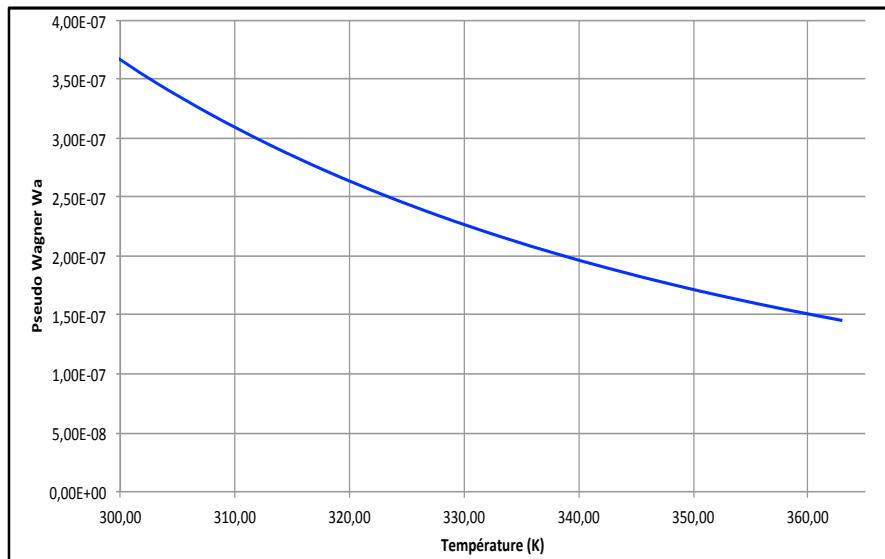


FIGURE IV.4 – Évolution de Wa fonction de la température T pour une couche catalytique hydratée

La figure IV.4 représente l'évolution du nombre de Wagner en fonction de la température. On constate une décroissance du nombre de Wagner pour une augmentation de la température. Cette décroissance s'explique par le fait que la température améliore la conductivité protonique de la couche catalytique.

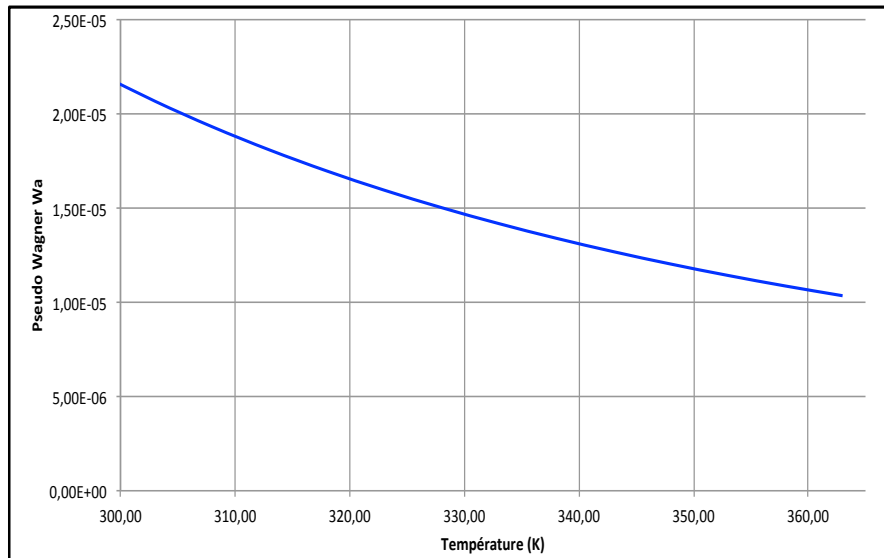


FIGURE IV.5 – Évolution de Wa fonction de la température T avec une couche catalytique asséchée

Les figures IV.5 et IV.4 montre le nombre de Wagner en fonction de la température pour différents états d'hydratation. Pour un état d'hydratation, proche de l'assèchement ω_a est de l'ordre de $1e^{-5}$. Pour un état d'hydratation saturé en eau ω_a est de l'ordre de $1e^{-7}$ (cf figure IV.4). Cette nuance s'explique par la dépendance de ω_a vis-à-vis de la conductivité protonique de la phase Nafion de la couche catalytique (cf eq IV.84). Plus la conductivité protonique est importante et plus ω_a est faible, et cela pour toute la plage de variation de température de fonctionnement T_{el}

c) Le γ_m

Le nombre adimensionnel γ_m est défini par :

$$\gamma_m = \frac{D_{\lambda_m}^{eff} \rho_{dry} F}{EW J_0 \tau_0 \delta_m} \quad (IV.85)$$

Ce nombre adimensionnel prend en compte les flux traversant la membrane lors du procédé électrochimique. Il est le rapport entre le flux diffusif et le flux electro osmotique à la membrane.

$$\gamma_m \approx \text{Flux diffusif/Flux electro-osmotique}$$

De nature opérationnelle, ce nombre fluctue en fonction de la densité de courant d'opération J_0 , du coefficient de diffusion effectif de la teneur en eau à la membrane $D_{\lambda_m}^{eff}$ et de la topologie de la membrane δ_m :

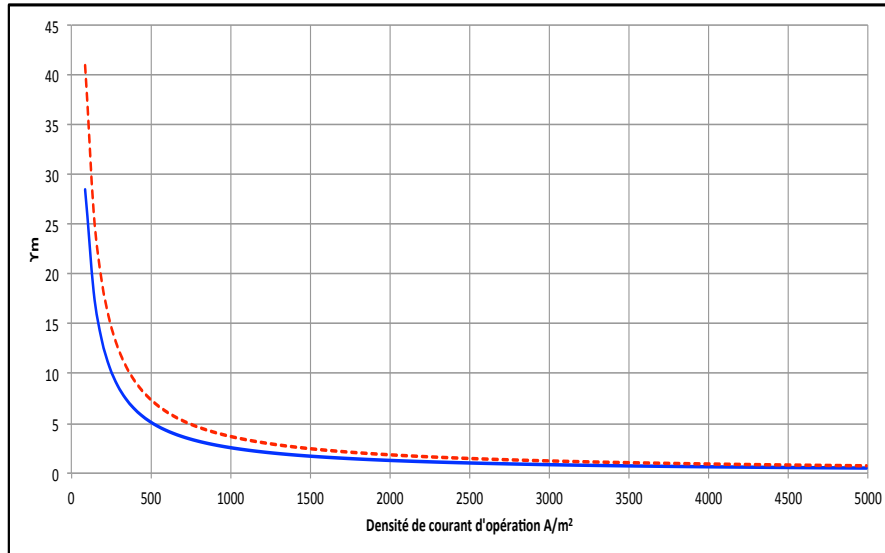


FIGURE IV.6 – Évolution de γ_m en fonction de la densité de courant d'opération J_0 pour une membrane Nafion 117 [-] et une membrane Nafion 115 [- -]

Pour les faibles densités de courant, la figure IV.6 informe de la prépondérance du flux diffusif par rapport au flux électro osmotique. Pour des densités de courant moyennes et hautes $\gamma_m < 1$, les contributions du flux diffusif et du flux électro osmotique sont équivalentes. La variation d'épaisseur de la membrane n'influe pas significativement le nombre γ_m .

8) Validation et exploitation du modèle

Cette section propose une validation du modèle analytique grâce à la campagne de mesures expérimentales décrites au chapitre d'études préliminaires à la section II.3. Les nombres adimensionnels obtenus permettent de discuter de la phénoménologie interne des électrolyseurs PEM (E-PEMs) durant les trois régimes bi-phasiques de la partie anodique le NCB régime, le CB régime et le Slug flow régime.

Le modèle analytique décrit au même titre que la modélisation numérique (chapitre III) les distributions de surtension totale η_t , de densité de courant i et de teneur en eau à l'assemblage membrane électrodes (AME).

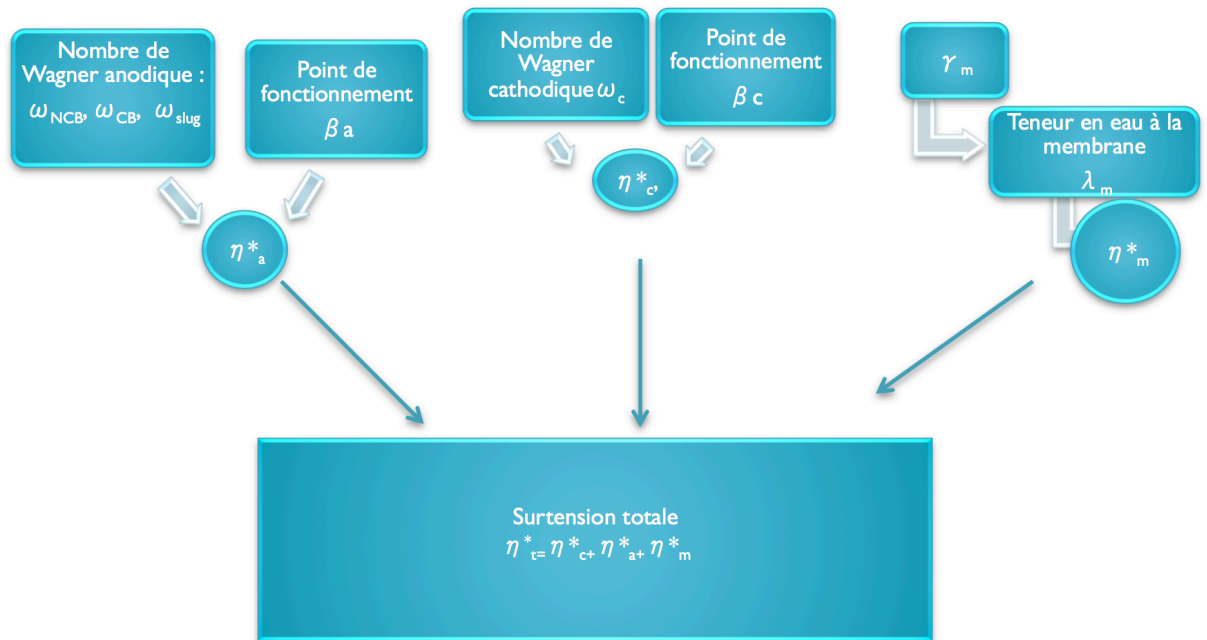


FIGURE IV.7 – Représentation schématisée du modèle analytique

La figure IV.8 résume le fonctionnement du modèle analytique présenté dans ce chapitre. Afin de caractériser une mono cellule E-PEM, l'utilisateur informe des nombres intrinsèques anodique et cathodique $\omega_{a,c}$, des nombres opérationnels $\beta_{a,c}$ et γ_m . Le modèle calcule, par le biais de fonctions analytiques, l'expression des surtensions anodiques et cathodiques et de la chute ohmique de la mono cellule. La sommation des surtensions donne la quantité de surtension totale d'une mono cellule pour un point de fonctionnement particulier et pour une topologie de mono cellule particulière. Le codage des fonctions mathématiques a été réalisé grâce au logiciel libre de calcul numérique Scilab. Le temps de calcul pour l'obtention d'une courbe de polarisation est de l'ordre de la seconde.

a) Validation du modèle

La validation du modèle est faite grâce aux courbes de polarisation expérimentales décrites à la section II.3 du chapitre étude préliminaire. Les données

topologiques de la cellule sont résumées au tableau IV.3 :

TABLE IV.3 – Paramètres physiques de la cellule UCL

Épaisseur de la membrane E_m	187 μm (Nafion 117)
Surface active S_{act}	8 cm^2
Couche active anodique	Iridium (IrO_2)
Couche active cathodique	Platine et carbone (Pt/C)
Couche de diffusion anodique	Titane feutre de carbone (Ti/C)
Couche de diffusion cathodique	Feutre de Carbone (C)
Canaux de distribution	Grille mesh

Les performances électrochimiques de la cellule font intervenir trois plages de fonctionnement : les petites densités de courant de 0 à 0.08 A/cm^2 , les moyennes densités de courant de 0.08 à 0.3 A/cm^2 et les hautes densités de courant 0.3 à 2 A/cm^2 . Le chapitre III traitant de la modélisation numérique démontre que pour les petites densités de courant, le NCB régime modifie l'état d'hydratation de la membrane en abaissant la teneur moyenne de celle-ci. Pour les moyennes densités de courant, le BC régime améliore l'état d'hydratation de la membrane grâce à un accès en eau fraîche aux surfaces catalytiques.

Pour les hautes densités de courant, les résultats expérimentaux ont montré un décrochage de la courbe de polarisation correspondant à une baisse significative des performances (cf Chapitre II). Les études paramétriques du débit d'eau en entrée ont montré que l'augmentation du débit réduit ce décrochage et améliore les performances électrochimiques pour les hautes densités de courant. Les auteurs [58] [30] [97] [50] [51] ont attribué cette perte de performance à l'apparition de bouchon d'oxygène au niveau des canaux de distribution. Cette surtension induite par les bulles est dépendante des caractéristiques topologiques de la couche de diffusion [51] telles que la porosité. Cette surtension η_{bulle} est dépendante des conditions opératoires telles que le débit d'entrée. Le débit d'entrée diminuera la surtension due à l'apparition du Slug flow (cf figure). En effet, les études paramétriques du débit d'eau en entrée ont montré que l'augmentation du débit réduit ce décrochage et améliore les performances électrochimiques pour les hautes densités de courant (cf figure II.13).

Dans cette section, nous admettons l'hypothèse faite par les auteurs précédemment cités [58] [30] [97] [50] [51], que pour les hautes densités de courant les bouchons de bulles diminuent la surface active à l'anode du système. Les paramètres utilisés lors de la résolution analytique sont résumés dans la table suivante :

TABLE IV.4 – Paramètres physiques et topologiques du modèle analytique

Paramètres	Valeurs	Refs
D_{λ_m}	$3.10^{-10} m^2 s^{-1}$	[121]
E_m	$127.e^{-6} m$	Ces travaux
L_{cc}	$10.e^{-6} m$	Ces travaux
nd	$\lambda\tau_0$	[44] [7]
Q_{in}	$60 ml.min^{-1}$	Ces travaux
T_0	353.15 K	Ces travaux
α_a	0.8	Ces travaux
α_c	0.2	Ces travaux
p	1 atm	Ces travaux
ϵ_m	0.7	Ces travaux
ϵ_a	0.4	Ces travaux
ϵ_c	0.4	Ces travaux
τ_0	2.5/22	[44][58]
γ	100	[115]

Courbes de polarisation expérimentale et numérique

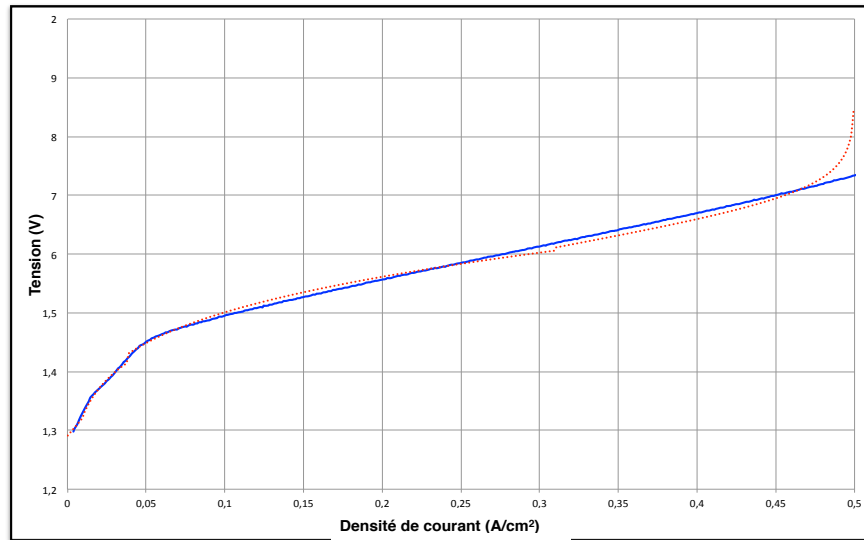


FIGURE IV.8 – Courbes de polarisation analytique [- -] et expérimentale [-], à pression atmosphérique et température ambiante

La figure IV.8 montre la bonne corrélation entre les résultats analytiques et les résultats expérimentaux pour les basses densités de courant (0 à $0.08 A/cm^2$), les

moyennes densités de courant (0.08 à 0.3 A/cm^2) et les hautes densités de courant (0.3 à 2 A/cm^2). Le seul paramètre de calibration est ω_a .

Pour les faibles et moyennes densités de courant, on observe le changement de pente de Tafel aux alentours de 0.03 A/cm^2 correspondant à la transition bulleuse entre le NCB régime et le CB régime. Pour les hautes densités de courant, le décrochage constaté sur les courbes de polarisation lors de la campagne de mesures expérimentales a pu être fidèlement reproduit.

Cependant, on peut constater un brutal décrochage de la courbe de polarisation analytique au alentour de 0.5 A/cm^2 . Ce décrochage s'explique par le choix du modèle de régression linéaire de ω_a qui a été paramétré pour tendre vers 0 pour des points de fonctionnement supérieurs à 0.5 A/cm^2 .

La plage de variabilité du nombre adimensionnel β_a est la suivante :

$$\beta_a = [0 - 0,02] \quad (\text{IV.86})$$

Cette plage de variation correspond à la variation de la densité de courant d'opération J_0 :

$$J_0 = [0 - 0,5A/cm^2] \quad (\text{IV.87})$$

L'évolution de ω_a a été corrélée au comportement bi-phasique de la partie anodique de la mono cellule.

Pour le NCB régime, l'accès en eau au site catalytique est sous forme de vapeur saturée, l'état d'hydratation de la membrane est diminué ainsi que la conductivité protonique. Le ω_a correspondant est :

$$\omega_{a,NCB} = 2.10^{-4} \quad (\text{IV.88})$$

Pour le CB régime, l'accès en eau au site catalytique est sous forme liquide, l'état d'hydratation de la membrane est amélioré ainsi que la conductivité protonique. Le ω_a correspondant est :

$$\omega_{a,CB} = 9.10^{-5} \quad (\text{IV.89})$$

Pour le Slug flow régime, nous supposons une perte linéaire des surfaces catalytiques anodiques induite par l'obstruction des régimes de bulles. Cette réduction des surfaces actives induit une déperdition de la densité de courant d'échange effective. Plusieurs modèles de perte de surface active ont été testés et le seul modèle qui a pu parfaitement reproduire l'évolution de η_{bulles} a été le modèle de type linéaire. Ainsi, notre hypothèse est que cette déperdition sera de type linéaire durant le procédé électrochimique. L'expression ω_a est définie par :

$$\omega_{a,slug} = -4.10^{-8}J_0 + 2.10^{-4} \quad (\text{IV.90})$$

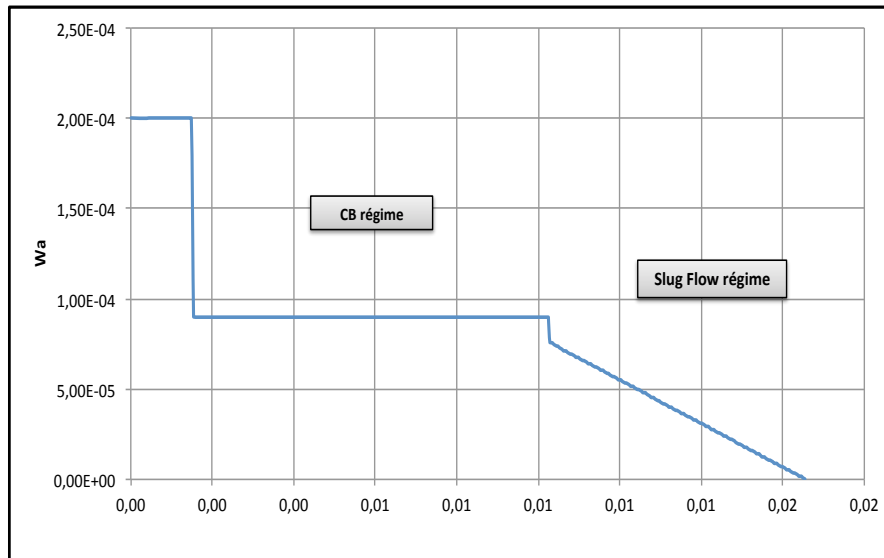


FIGURE IV.9 – Évolution du nombre de Wagner en fonction de β_a à cathode hydratée à pression atmosphérique et température ambiante

La figure IV.16 montre l'évolution du Wagner en fonction du nombre adimensionnel β_a . Nous avons calibré ω_a afin d'avoir un premier pallié pour le NCB régime, puis un second pour le CB régime et enfin une décroissance pour le Slug flow régime.

Le passage du premier nombre de Wagner $\omega_{a,NCB}$ au second nombre de Wagner $\omega_{a,CB}$ s'explique par le fait qu'à la densité de courant de transition i_{trans} , l'état d'hydratation de la couche catalytique augmente et abaisse la conductivité protonique du milieu. Globalement, ω_a subit un abaissement lors de la polarisation de la mono cellule d'électrolyseur PEM. Cela est due à une contribution plus importante de la conductivité protonique pour le CB régime et une baisse de la cinétique électrochimique pour le Slug flow régime :

$$\omega_{a,NCB} > \omega_{a,CB} > \omega_{a,Slug} \quad (IV.91)$$

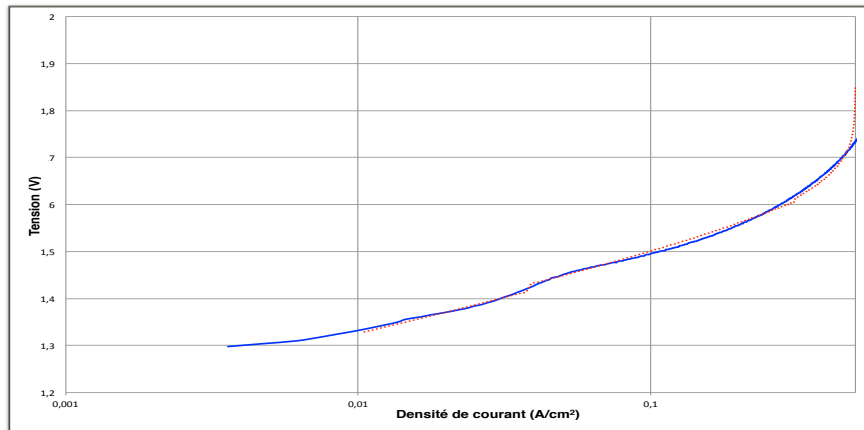


FIGURE IV.10 – Courbes de polarisation avec la densité de courant à l'échelle logarithmique analytique [- -] et expérimentale [-] à pression atmosphérique et température ambiante

La figure IV.10 montre les courbes de polarisation numérique et expérimentale avec une échelle logarithmique pour la densité de courant. Cette représentation montre la très bonne corrélation pour les petites, moyennes et hautes densités de courant. En particulier pour les hautes densités de courant la réduction des surfaces actives induit un décrochage de la courbe de polarisation. Ce décrochage est fidèlement reproduit par le modèle analytique.

Ces résultats soutiennent notre hypothèse de départ : le Slug flow régime induit une réduction des surfaces actives. Pour une topologie donnée, un régime stationnaire et isotherme, le nombre de Wagner dépend essentiellement de la conductivité protonique et de la densité de courant d'échange. Si l'on considère un état d'hydratation quasi saturé en eau pour le Slug Flow régime, l'explication possible à la décroissance de ω_a , est la décroissance de la densité de courant d'échange.

Ainsi, l'apparition du Slug flow régime dans les canaux de distribution abaisse la densité de courant d'échange apparente, en diminuant la surface active effective de l'anode de la mono cellule.

Pour les très hautes densités ($i > 0.5 \text{ A/cm}^2$) de courant, la calibration de ω_a n'a pas permis d'obtenir une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux. L'hypothèse de la décroissance linéaire du nombre ω_a à la couche catalytique n'est donc pas valable pour cette plage de densité de courant. À propos des régimes bi-phasiques, cela indique que l'apparition du slug flow régime provoque une réduction linéaire de la surface active puis une phase d'augmentation ou de stabilisation de la surface active. En effet, les résultats d'impédances électrochimiques présentés à la figure indiquent une réduction des boucles d'impédance attribuée

à la limitation de masse pour une augmentation de la densité de courant. Cette hypothèse est soutenue dans les travaux de *dedigama et al* [29] qui informe qu'une augmentation de la densité de courant réduit l'influence du Slug flow régime. Les résultats analytiques présentés dans cette section ne permettent pas d'affirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

b) Exploitation du modèle

Dans cette section, nous proposons une exploitation du modèle analytique. Cette exploitation porte sur les distributions de surtension totale et de teneur en eau à l'assemblage membrane électrodes (AME).

i) Distribution de la surtension totale adimensionnelle

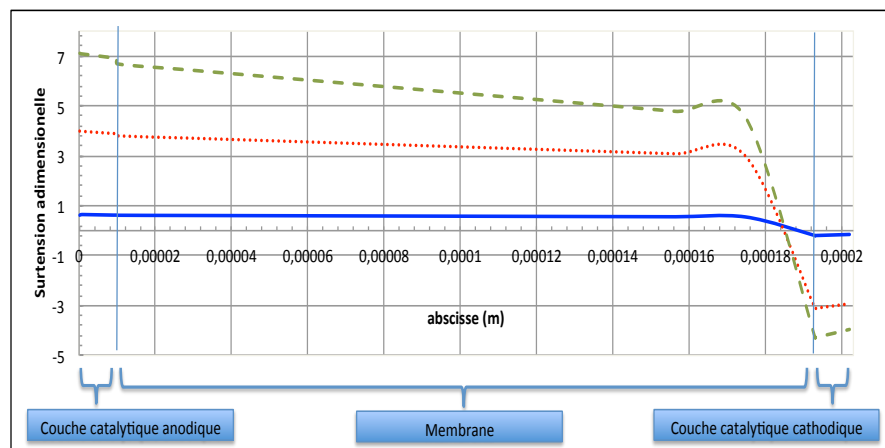


FIGURE IV.11 – Distribution de la surtension à l'AME pour $J_0 = 4090 \text{ A/m}^2$ [-], pour $J_0 = 2090 \text{ A/m}^2$ [-] et $J_0 = 90 \text{ A/m}^2$ [-]

La figure IV.11 montre la distribution de la surtension le long de l'AME pour différents points de tension. On constate une répartition quasi linéaire de la surtension le long de la couche catalytique et de la membrane. La surtension adimensionnelle anodique prédomine devant la surtension cathodique. Ces résultats font sens et confortent les résultats rapportés dans la littérature, obtenus dans le chapitre III portant sur la modélisation numérique.

ii) Distribution du courant à l'assemblage membrane électrodes



FIGURE IV.12 – Distribution de la densité de courant à l'AME pour $J_0 = 90 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 1575 A/m^2$ [- -] et $J_0 = 4785 A/m^2$ [- .]

La figure IV.12 montre les distributions de courant dans le sens de la profondeur de l'AME. On constate une évolution linéaire et croissante à la couche catalytique anodique, une évolution constante à la membrane puis une décroissance quasi-linéaire à la couche catalytique cathodique. Cette représentation est en adéquation avec les hypothèses mathématiques qui indiquent que le courant protonique est nul aux interfaces couches catalytiques/couches de diffusion et constant à la membrane. En outre, cette représentation met avant le caractère symétrique de la distribution de densité de courant aux couches catalytiques anodiques et cathodiques. Nous attribuons l'incurvation constatée à l'interface couche catalytique anodique/membrane à un artefact analytique n'ayant pas de sens physique.

iii) Distribution de la teneur en eau adimensionnelle à la membrane

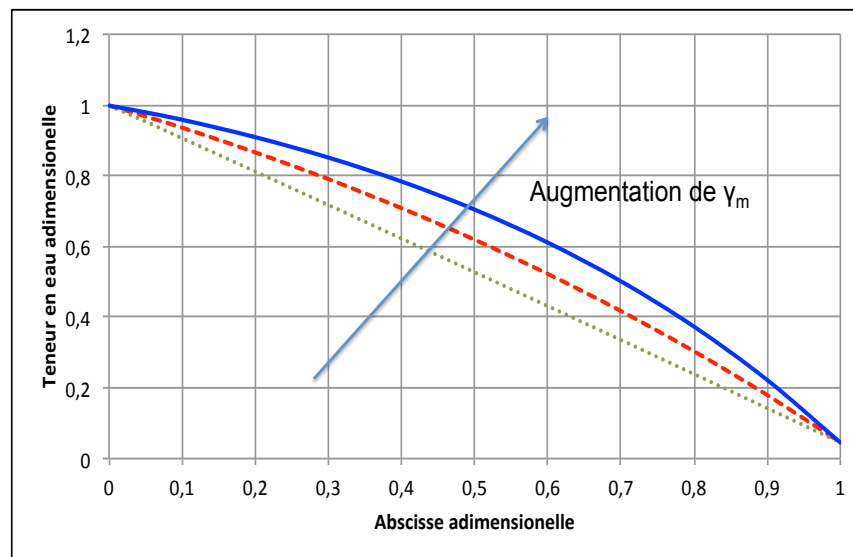


FIGURE IV.13 – Distribution de la teneur en eau adimensionnelle à la membrane pour $J_0 = 4009 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 2009 A/m^2$ [-] et $J_0 = 90 A/m^2$ [-] à température ambiante, pression atmosphérique et cathode asséchée

La figure IV.13 montre la distribution de la teneur en eau adimensionnelle le long de l'épaisseur de la membrane dans le cas d'une cathode asséchée à température ambiante et pression atmosphérique. Pour de faibles densités de courant, on constate une distribution quasi linéaire due à la prépondérance du flux diffusif. Pour les hautes densités de courant, on constate une répartition parabolique de la teneur en eau induite par la contribution du flux électro-osmotique. Ces résultats corroborent les résultats obtenus par les simulations numériques présentées au chapitre III.

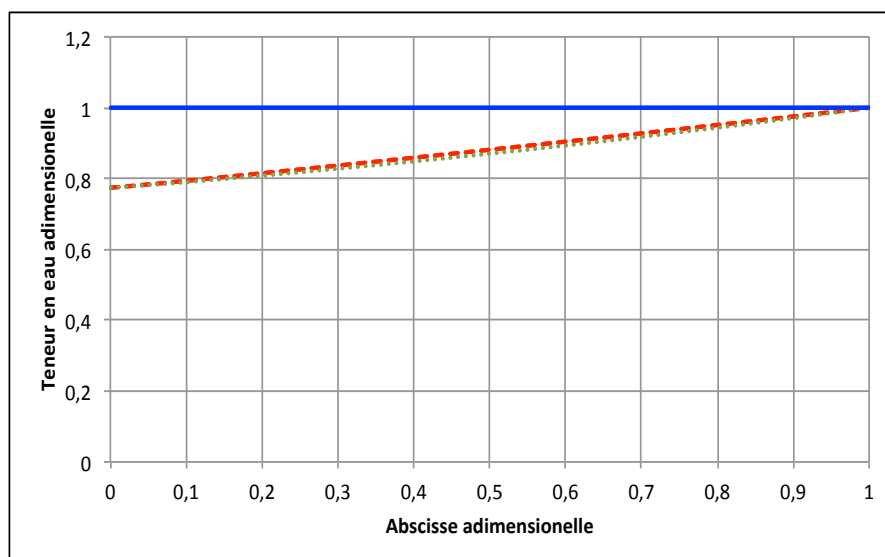


FIGURE IV.14 – Distribution de la teneur en eau adimensionnelle à la membrane pour $J_0 = 4009 A/m^2$ [-], pour $J_0 = 2009 A/m^2$ [-] et $J_0 = 90 A/m^2$ [-] à température ambiante, pression atmosphérique et cathode hydratée

La figure IV.14 montre la distribution de la teneur en eau adimensionnelle le long de l'épaisseur de la membrane dans le cas d'une cathode hydratée à température ambiante et pression atmosphérique. Pour de faibles densités de courant, on constate une distribution quasi linéaire due à la prépondérance du flux diffusif. Pour les hautes densités de courant, une teneur en eau constante à la membrane. La linéarité est due à l'état de saturation en eau liquide de part et d'autre de la membrane lors du CB régime.

iv) Surtension d'activation anodique et cathodique

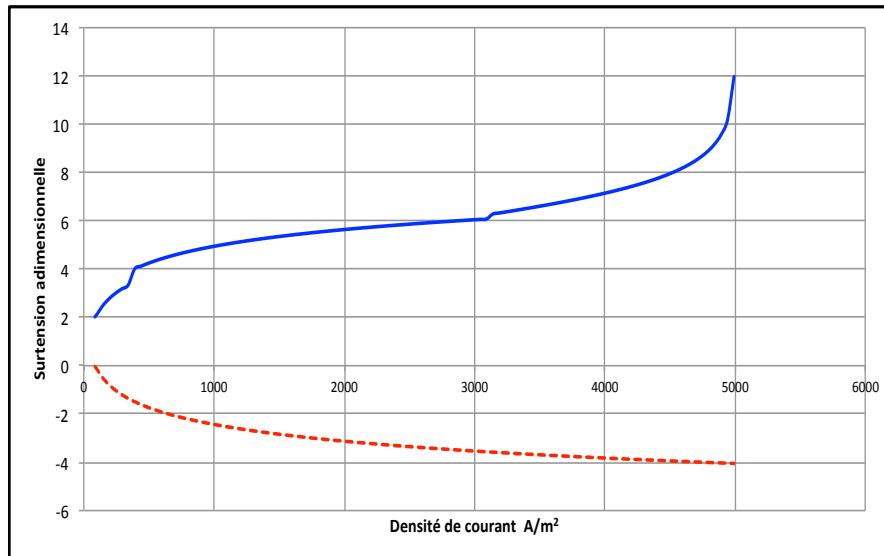


FIGURE IV.15 – Surtension d'activation adimensionnelle anodique [-] et cathodique [- -]

La figure IV.15 informe des surtensions anodiques et cathodiques obtenues analytiquement. Comme pour les résultats numériques présentés à la figure III.29 du chapitre IV, la surtension anodique est prépondérante devant la surtension cathodique. Dans l'expression de la surtension totale, elle ne sera cependant pas négligeable. L'allure de la surtension anodique (courbe en bleu) est conforme aux hypothèses du modèle analytique. En effet, seule l'anode est impactée par l'aspect bi-phasique. Une éventuelle influence des régimes bi-phasiques cathodiques (mélange H_2/H_2O) sur la cinétique électrochimique et la conductivité protoniques de la couche catalytique n'est pas prise en compte, laissant supposer d'un Wagner constant à la cathode du système.

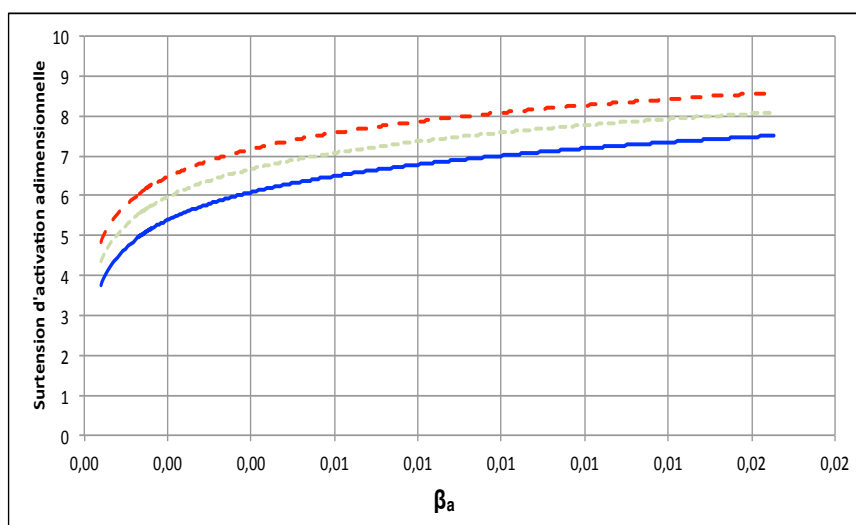
v) L'influence de ω_a 

FIGURE IV.16 – Surtension d'activation adimensionnelle pour $\omega_a = 9,09e^{-6}$ [-], pour $\omega_a = 1,09e^{-6}$ [- -] et $\omega_a = 4,09e^{-6}$ [-]

La figure IV.16 montre la surtension totale adimensionnelle pour différents nombres de Wagner. Une augmentation du nombre de Wagner abaissera la surtension d'activation. Si l'on considère la relation 4.83, une augmentation de la cinétique électrochimique et/ou un abaissement de la conductivité protonique de la couche catalytique amélioreront significativement les performances électrochimiques d'une mono cellule E-PEM.

vi) Simplification de la surtension totale

Pour rappel la surtension totale d'une mono cellule s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \overline{\eta}_t^* = & \underbrace{\frac{2k_a}{\beta_a} \ln \left[\left(\frac{2k_a}{2k_a - \beta_a} \right)^2 \right]}_{\text{conductivité.protonique}} - \underbrace{\ln \left[\frac{2w_a}{(2k_a - \beta_a)^2} \right]}_{\text{Cinétique.electrochimiqueetconductivité.protonique}} - 2 \\
 & + \left[\underbrace{\frac{2k_c}{\beta_c} \ln \left[\left(\frac{2k_c}{2k_c + \beta_c} \right)^2 \right]}_{\text{conductivité.protonique}} + \underbrace{\ln \left[\frac{2w_c}{(2k_c + \beta_c)^2} \right]}_{\text{Cinétique.electrochimiqueetconductivité.protonique}} + 2 \right. \\
 & \left. - \underbrace{\frac{\beta_m}{2} - \ln \left(\frac{\beta_a}{2\alpha_a} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a} \right)^2 \right)}_{\text{Chute-ohmique}} \right] \quad (IV.92)
 \end{aligned}$$

En vue de l'analyse phénoménologique des nombres adimensionnels (section IV.8), Les termes mettant en jeu $\beta_{a,c,m}$ sont relatifs à la contribution de la conductivité protonique dans l'expression de la surtension totale. Aussi les termes mettant en jeu $\omega_{a,c}$ sont synonymes de la cinétique électrochimique couplée à la conductivité protonique. L'analyse d'ordre de grandeur a montré que les termes relatifs à la conductivité protonique des couches catalytiques ont pour ordre de grandeur :

$$\begin{aligned}
 \forall \beta_a = [0 - 0.02] \\
 \frac{2k_a}{\beta_a} \ln \left[\left(\frac{2k_a}{2k_a - \beta_a} \right)^2 \right] \approx 2 \quad (IV.93)
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 \forall \beta_c = [0 - 0.02] \\
 \frac{2k_c}{\beta_c} \ln \left[\left(\frac{2k_c}{2k_c + \beta_c} \right)^2 \right] \approx 2 \quad (IV.94)
 \end{aligned}$$

Ces résultats analytiques démontrent que l'influence de la conductivité protonique à la couche catalytique est négligeable dans l'expression de la surtension totale.

La surtension totale adimensionnelle simplifiée s'écrit alors :

$$\overline{\eta}_{t, simp}^* \approx -\ln \left[\frac{2w_a}{(2k_a - \beta_a)^2} \right] + \left| \ln \left[\frac{2w_c}{(2k_c + \beta_c)^2} \right] \right| - \frac{\beta_m}{2} - \ln \left(\frac{w_a}{2} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a} \right)^2 \right) \quad (\text{IV.95})$$

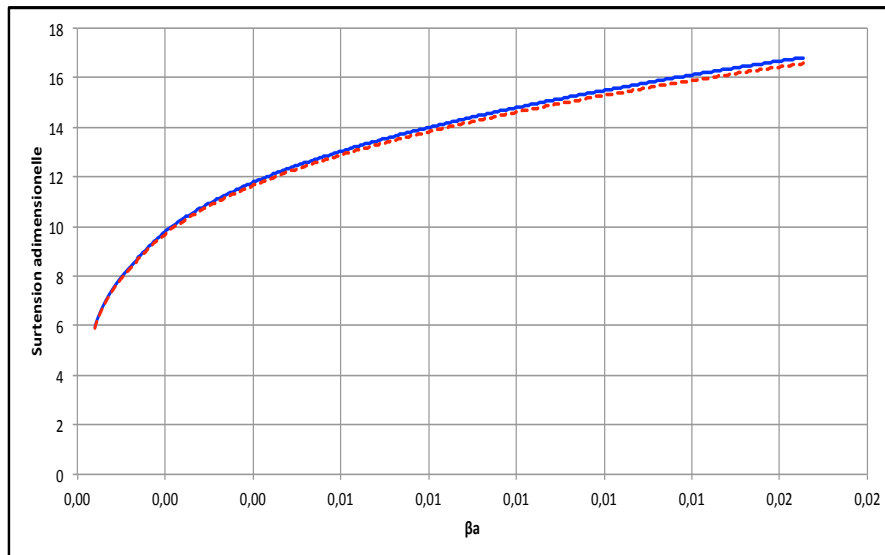


FIGURE IV.17 – Surtension adimensionnelle totale analytique [- -] et simplifiée [-]

La figure V.6 montre la comparaison entre les surtensions totales et simplifiées. On constate un faible écart pour les hautes et moyennes densités de courant. Ces résultats prouvent que l'utilisation de l'expression de la surtension totale simplifiée $\eta_{t, simp}^*$ n'affecte pas la précision des résultats analytiques.

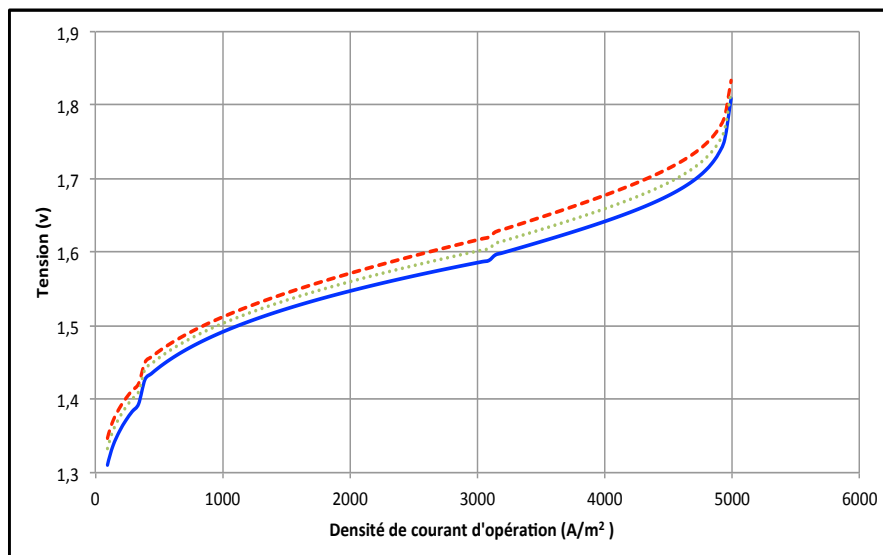
vii) L'influence de la température T_{el} 

FIGURE IV.18 – Courbe de polarisation analytique pour différentes température de fonctionnement $T_{el} = 303K$ [-], pour $T_{el} = 353K$ [- -] et $T_{el} = 323K$ [-] à pression atmosphérique

La figure IV.18 montre l'influence de la température de fonctionnement sur les performances électrochimiques par le biais du modèle analytique. Comme pour les résultats numériques obtenus et présentés à la figure III.28, ces résultats montrent que l'augmentation de température augmentera les performances d'une mono cellule E-PEM. Cependant, si l'on compare ces résultats numériques décrits à la figure III.28, la sensibilité du modèle analytique à la température est moins importante que pour le modèle numérique. Nous attribuons cette faible sensibilité à l'hypothèse d'isothermie du modèle analytique. Cette hypothèse reste le principal désavantage de ce modèle analytique qui ne peut quantifier la distribution de la température sur la mono cellule.

viii) Quatification de la densité de courant d'échange anodique

La calibration du modèle analytique a montré que pour les trois régimes bi-phasiques (NCB régime, CB régime, Slug fow), le nombre ω_a est constant lors du NCB régime et du CB régime pour ensuite décroître linéairement pour le Slug Flow régime (cf figure IV.16). Pour rapel :

$$\begin{aligned}
\omega_{a,NCB} &= 2e^{-4} \\
\omega_{a,CB} &= 1e^{-4} \\
\omega_{a,Slug} &= -4e^{-4}J_0 + 2e^{-4}
\end{aligned}
\tag{IV.96}$$

Nous attribuons la baisse de ω_a à l'augmentation de la conductivité protonique de la couche catalytique lors du passage entre le NCB régime et le CB régime. La seconde transition entre le CB régime vers le Slug Flow régime induit elle aussi une baisse de ω_a . Nous attribuons cette baisse à la réduction de la cinétique électrochimique induite par l'apparition de bouchon d'oxygène dans les canaux de distribution.

ω_a est utilisé dans cette section pour quantifier la densité de courant d'échange anodique $i_{0,a}$ ainsi que son évolution. En considérant l'équation IV.84, nous pouvons écrire que :

$$i_{0,a,c} = \frac{\omega_a RT_{a,c} \sigma_{H^+,a,c}^{eff}}{F \gamma \delta_{a,c}} \tag{IV.97}$$

Les résultats indiquent que pour le CB régime, la densité de courant d'échange est $i_{0,CB} = 0.4e^{-3} A/cm^2$. Les densités d'échanges obtenues sont sensiblement similaires et restent dans le même ordre de grandeur de $1e^{-4}$. À titre de comparaison et comme le rapporte le tableau IV.4, les résultats obtenus respectent les ordres de grandeur rapportés par *Agbli and al.* [3], *Awasthi and al*[7], *Dale and al.* [23], *Marangio et al.* [83], *Garcia-Valverde et al* [44], avec des densités de courant d'échanges comprises entre [$1e^{-3} A/cm^2$ et $1e^{-13} A/cm^2$].

Pour le Slug Flow régime, nous avons calibré le modèle de telle sorte que le nombre de ω_a décroît linéairement. Cette décroissance linéaire est constatée sur la figure IV.16. Les auteurs rapportent une densité de courant d'échange dépendante d'une part de l'état des surfaces et de son taux de recouvrement [19].

Notre hypothèse est que la décroissance de la densité de courant d'échange est due uniquement au recouvrement des surfaces actives. Nous allons quantifier la déperdition de surfaces pour deux points de fonctionnement situé dans la zone du Slug Flow régime, c'est à dire $J_0 = 3000, 4500 A/m^2$. Cette plage de densité de courant correspondant respectivement à des densités de courant d'échanges de $i_0 = 4e^{-3} A/cm^2$ et $i_0 = 1e^{-3} A/cm^2$.

$$di_{0,a} = 3e^{-3} A/cm^2 \tag{IV.98}$$

On considère la densité de courant d'échange du CB régime $i_{0,CB}$ comme densité de courant d'échange de référence. le taux de perte de densité de courant d'échange anodique définit par :

$$\begin{aligned}\tau_{i_0} &= \frac{di_{0,a}}{i_{0,NCB}} \\ \tau_{i_0} &= 0.75\end{aligned}\tag{IV.99}$$

En vue des résultats, entre $J_0 = 3000 \text{ A/m}^2$ et $J_0 = 4500 \text{ A/m}^2$ on observe une perte de densité de courant d'échange de 25 %.

9) Conclusion

Ce chapitre de modélisation analytique a mis en évidence l'influence des régimes bi-phasiques sur les performances électrochimiques. Le modèle proposé a permis d'obtenir des expressions mathématiques simples basées sur la phénoménologie 1D de l'assemblage membrane électrodes. L'étude a recensé trois nombres adimensionnels intrinsèques et opérationnels, $\omega_{a,c}$, $\beta_{a,c,m}$ et γ_m , représentant la phénoménologie interne de l'assemblage membrane électrodes.

$\omega_{a,c}$ similaire un pseudo nombre de Wagner, établit le rapport entre la cinétique électrochimique et la conductivité protonique des couches catalytiques, il est de nature intrinsèque. $\beta_{a,c,m}$ établit le rapport entre le courant faradique (densité de courant d'opération J_0) et la conductivité protonique de l'assemblage membrane électrodes. γ_m représente le rapport entre le flux diffusif et le flux électro-osmotique à la membrane.

Contrairement au modèle numérique décrit au chapitre III, le modèle analytique décrit une troisième zone de fonctionnement correspondant aux hautes densités de courant : le slug flow régime.

Pour le NCB régime (apparaissant lors des faibles densités de courant) : les résultats analytiques ont prouvé que le transfert de matière à la membrane et à la couche catalytique anodiques est piloté par un transport d'eau sous forme gazeuse. La teneur en eau moyenne de l'environnement sera proche d'un état de vapeur d'eau saturante. Le nombre ω_{NCB} correspondant est le plus élevé des trois nombres obtenus.

Pour le CB régime (apparaissant lors des moyennes densités de courant) : le transfert de matière à la membrane et à la couche catalytique est piloté par un transport d'eau sous forme liquide à la couche catalytique et vapeur à la membrane. Le nombre adimensionnel ω_a subit une légère baisse, synonyme d'une amélioration de la conductivité protonique du milieu.

Pour le Slug Flow régime : Les résultats analytiques ont quantifié la déperdition de densité de courant induit par l'apparition d'obstruction des canaux de distribution à l'anode de la mono cellule (cette réduction est de l'ordre de 25 % pour la cellule ITW à cathode hydratée). Cependant, ces résultats reposent sur l'hypothèse

de la décroissance linéaire de la surface catalytique efficace anodique lors dans la zone des hautes densités de courant. Les résultats sont très encourageants, mais ne permettent pas pour le moment d'être affirmatif sur le comportement électrochimique d'une mono cellule d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons lors du slug flow régime.

Au même titre que le modèle numérique, le modèle analytique a établi des profils de distribution de la teneur en eau et de température à l'assemblage membrane électrodes, qui ne peuvent pour le moment être comparés à des résultats expérimentaux. Les informations obtenues apportent une réelle contribution à la phénoménologie interne des E-PEMs qui pourront être utilisées lors de conception et d'optimisation de mono cellule d'E-PEM.

Cette étude propose une approche originale et simple (dans son emploi) pour l'analyse et la prévision des performances d'un électrolyseur PEM basse pression, basse température. En outre, ce modèle analytique peut être implémenté dans une perspective de diagnostic et de surveillabilité.

Chapitre V: Perspectives

Le chapitre suivant propose des perspectives d'études découlant des approches de modélisation numérique, analytique et expérimentale caractérisant le coeur d'une mono cellule électrolyser PEM (E-PEM) présentées aux chapitres II,III et IV.

Ces perspectives s'axent sur l'utilisation du modèle analytique dans des méthodes de diagnostic basées modèles, de l'amélioration du modèle numérique et du modèle analytique. Aussi, sont présentées des perspectives de travaux expérimentaux basées essentiellement sur la caractérisation de l'influence des régimes bi-phasiques.

1) Perspective du diagnostic des électrolyseurs PEM

La revue réalisée par *Dijoux et al.* [33] et les travaux rapportés dans la littérature par *Wu et al.* et *Aitouche et al.* [143] [144] [4] font état des différentes méthodes de diagnostic couramment utilisées dans le domaine des piles à combustible de type PEM (PEMFC). En revanche, la littérature rapporte relativement peu de publications portant sur le diagnostic des électrolyseurs PEM [71].

Au même titre que tout système industriel soumis à un fonctionnement cyclique et répété, les électrolyseurs PEM sont victime de défaillance plus ou moins majeure affectant le système, ses auxiliaires et la sûreté des utilisateurs. En outre, le système électrolyseur PEM produit de l'hydrogène et peut donc être sujet à des risques d'atmosphère inflammable. D'un point vu de la mono cellule, la membrane acide peut être endommagée par déchirure, ou autre apparition de points chauds [71].

Des outils de supervision sont donc nécessaires afin de prévenir au mieux l'apparition d'éventuel défaut.

a) Les méthodes de diagnostic

Le principe de base d'une méthode de diagnostic est de reconnaître un état de fonctionnement sain d'un état de fonctionnement avec fautes. Dans la littérature

portant sur les piles à combustible, il est possible de classer les méthodes de diagnostic en deux parties : le diagnostic basé modèle et le diagnostic basé signal [33]. Le diagnostic basé modèle compare des données expérimentales à des paramètres théoriques représentant le comportement sain d'une mono cellule [72]. Le diagnostic basé signal utilise des signaux récoltés expérimentalement pour déterminer l'apparition d'une faute [24]. Nous ne développerons pas dans ce chapitre le diagnostic basé signal, mais uniquement le diagnostic basé modèle.

b) Principe de fonctionnement du diagnostic basé modèle

Des données expérimentales sont relevées afin de déterminer le comportement réel du système ou de la mono cellule. En parallèle, un modèle de référence décrit le comportement sain et est comparé au comportement réel de la mono cellule. Le résidu obtenu est l'indicateur de l'état de santé du système. Lorsqu'il dépassera un seuil (déterminer empiriquement), il sera possible de juger par le biais de « connaissance a priori » de l'apparition d'un défaut. Cette méthode nécessite un modèle analytique fidèle au comportement du système et une connaissance des défauts couramment rencontrés et des phénomènes limitants du système (connaissances a priori). La figure V.1 issue des travaux de *Lebreton et al* [72] montre le principe de fonctionnement d'un diagnostic basé modèle :

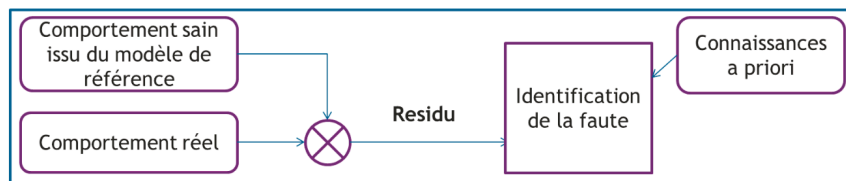


FIGURE V.1 – Principe de fonctionnement d'un diagnostic basé modèle

c) Etat de l'art des diagnostics Électrolyseur PEM

Lebbal et al. [71] propose une méthode de diagnostic basée modèle de connaissance. Le modèle de connaissance s'appuie sur le comportement statique électrochimique et le comportement thermique dynamique d'un système électrolyseur (cf figure V.2). Selon les auteurs, les principales détériorations des E-PEMs lors des hautes densités de courant sont : la destruction des électrodes, la destruction de la membrane, son assèchement et l'augmentation de la pression aux électrodes, l'apparition de point chaud et la détérioration prématurée de la membrane. Utilisant

les mesures de tension et de température, deux résidus $R1$ et $R2$ sont obtenus par la comparaison au modèle théorique électrochimique et thermique de la mono cellule. Trois types de fautes sont isolées par les auteurs, une faute du modèle thermique, une faute du modèle électrochimique et une faute auxiliaire.

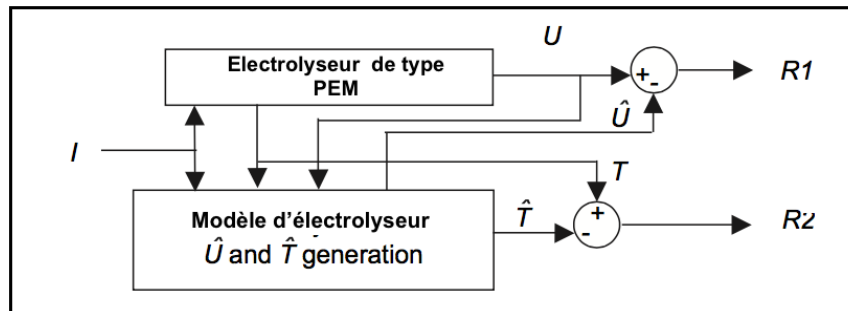


FIGURE V.2 – Principe de fonctionnement d'un diagnostic basé modèle [71]

Olivier et al. [105] [104] propose une méthode de diagnostic basée modèle bond graph d'un système électrolyseur de type PEM et de ses auxiliaires : capteur de débits, le circuit recirculation, les capteurs de température, les échangeurs de chaleur. L'objectif principal de l'étude est la description des étapes de détection et de localisation de fautes axée essentiellement sur les auxiliaires précédemment décrits.

d) Diagnostic et nombres adimensionnels

L'approche bibliographique a montré que le diagnostic révèle d'un aspect essentiel pour la durabilité d'une mono cellule et aussi de la sûreté des installations et des utilisateurs. Cependant, uniquement deux études ont pour le moment été recensées [71] [105]. Ce type de travaux peuvent être ainsi novateurs et originaux.

Deux grands objectifs peuvent être dégagés : d'une part la détection de fautes dans le but d'améliorer la surveillabilité du système et d'une part la gestion et l'optimisation des phénomènes au coeur de l'électrolyseur. Avec en particulier, la gestion des régimes bi-phasiques décrits dans les chapitres II III et IV.

La méthode de diagnostic basée modèle utilise le calcul empirique de résidu déterminé empiriquement (cf figure (V.1)). Le résidu obtenu est donc subjectif à chaque mono cellule. Notre hypothèse est la suivante : il serait éventuellement possible de pouvoir effectuer le diagnostic d'un E-PEM par le biais des nombres adimensionnels ω_a, c , γ_m et $\beta_{a,c,m}$. La quantification de nombre adimensionnel critique pourrait pallier à l'utilisation de résidu et ainsi rendre l'approche de diagnostic générique :

- Défaut de pompe : Un défaut de pompe implique l'absence de réactif dans les canaux de distribution. D'un point vu adimensionnel, nous pouvons postuler sur le fait que ω_a et γ_m sont éventuellement impactés par ce défaut.
- Défaut de circulation : Un défaut de circulation implique l'absence de renouvellement d'eau à l'anode du système. Pour les hautes densités de courant, les bouchons d'oxygène ne sont plus évacués et induiront une perte de surface active aux électrodes. Le nombre ω_a est éventuellement impacté par ce défaut.
- Défaut de température de fonctionnement : La température de fonctionnement peut endommager durablement le cœur de la mono cellule. La température modifie la cinétique électrochimique et la conductivité protonique des couches catalytiques, une augmentation de température impacte $\omega_{a,c}$.

En résumé, une des perspectives d'utilisation du modèle analytique serait le diagnostic basé modèle utilisant les nombres adimensionnels pour définir des zones de fonctionnement saines ou défectueuses. Ces hypothèses doivent être sujettes à de plus amples études pour vérifier de leurs véracités. De futures études permettront de tabler sur l'avantage ou pas de cette méthode vis-à-vis des diagnostics couramment employés. En l'état, le modèle analytique représente l'état stationnaire du système. L'utilisation du modèle analytique dans une méthode de diagnostic nécessitera l'intégration de la dynamique des phénomènes dans les mises en équation, en particulier pour le comportement thermique de la mono cellule [71].

2) Perspective du modèle numérique

a) Aspect dynamique

Le modèle numérique développé dans ces travaux de thèse repose sur l'hypothèse du régime stationnaire. Cependant, la littérature a montré que certaines physiques telles que le transfert de chaleur, ont des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde [112]. Aussi, le phénomène de double couche représentant l'accumulation en courant de la couche catalytique indique une variabilité temporelle de la densité de courant.

Une des perspectives est de migrer le modèle numérique stationnaire vers une description dynamique prenant en compte la variabilité temporelle du transfert de chaleur, de la cinétique électrochimique et du transfert de matières à l'assemblage membrane electrodes. La perspective d'un modèle dynamique donnerait la possibilité de simuler un fonctionnement réel d'électrolyseur PEM couplé à une source énergétique intermittente telle que l'énergie solaire ou éolienne. Enfin, la dégradation de la membrane, des couches catalytiques et de la couche de diffusion

reste une problématique importante qui pourrait être implémentée dans le modèle numérique dynamique [20].

b) Quantification des densités de courant de transition

Les densités de courant de transition conditionnent l'apparition d'un régime bi-phasique à un autre. Durant ces travaux de thèse, la densité de courant d'échange fut obtenue expérimentalement. Une perspective intéressante serait de pouvoir quantifier mathématiquement cette densité de courant de transition. Une des voies serait d'effectuer une modélisation des écoulements bi-phasiques dans les canaux de distribution et dans la couche de diffusion anodique. Une modélisation locale de l'interaction inter bulle pourrait permettre de répondre à cette problématique comme celle développée par *schilling et al* [123] [124].

c) Quantification du saut de pression dans les canaux de distribution anodique

Une des voies intéressantes pour la compréhension des écoulements bi-phasiques est la quantification du saut de pression dans les canaux de distribution. Cette méthode analytique est basée sur la corrélation de Lockhart–Martinelli qui permet de déterminer les sauts de pression induits par écoulement biphasique laminaire ou turbulent. Cette méthode a déjà été développée en mode piles à combustible dans les travaux de Kandlikar et al [64] et dans les électrolyseurs par Ito et al [58]. Relativement aux méthodes numériques de modélisation d'écoulement, cette méthode est plus simple dans son application et moins coûteuse en coût de calcul.

d) Optimisation géométrique de la couche de diffusion anodique

Les études paramétriques vis-à-vis du coefficient de dispersion des bulles ont montré l'influence de la géométrie de la couche de diffusion sur le comportement bi-phasique de l'anode de la mono cellule. En effet, la porosité, l'angle de contact, la rugosité modifient la distribution du taux de vide gazeux à la couche de diffusion. Des études numériques locales des écoulements bi-phasique dans la couche de diffusion pourraient permettre de tabler sur une topologie optimale de la couche de diffusion anodique pour les électrolyseurs basse pression de type PEM. Ce type de travaux ont été rapportés dans la littérature pour les piles à combustible PEM [39].

3) **Perspective du modèle analytique**

a) **Transfert de chaleur**

Afin de faciliter la résolution des équations différentielles obtenues dans le modèle analytique, l'hypothèse de l'isothermie a été posée. Cependant, les résultats ont montré qu'une évolution de la température à l'AME existait surtout pour les hautes densités de courant. Afin de représenter au mieux la réalité, une modélisation du transfert de chaleur à l'AME pourrait compléter et affiner les résultats obtenus dans le modèle analytique. Cependant, l'introduction de cette physique pourrait ne pas permettre la résolution analytique des équations différentielles.

b) **Dynamique des physiques**

Similairement au modèle numérique, la dynamique des physiques n'a pas été prise en compte dans le modèle analytique. Une évolution éventuelle des travaux est d'intégrer l'aspect dynamique dans les mises en équation. Au même titre que pour le transfert de chaleur, cette éventualité alourdirait les mises en équation et pourrait empêcher la résolution analytique de celle-ci. Cependant, dans des perspectives d'utilisation pour un diagnostic basé modèle, la migration vers la dynamique est nécessaire.

c) **Validation expérimentale des distributions de courant et de teneur en eau**

Le modèle analytique a permis d'obtenir des profils de distribution de teneur en eau et de surtension à l'AME. Une validation expérimentale des profils de distribution est nécessaire. Ce type de mesure par champs électromagnétiques existe et sont rapportés dans la littérature dans le cas de piles à combustible de type PEM[116]. Ces informations apporteraient une contribution importante sur la compréhension du cœur d'électrolyseur PEM. En particulier, l'hypothèse de la densité de courant constante à la membrane doit être vérifiée.

4) **Perspective expérimentale**

a) **Mesures d'impédance électrochimique (EIS)**

Les mesures d'EIS obtenues et présentées au chapitre II ont contribué à la compréhension phénoménologique pour trois plages de densité de courant. Cependant,

une des perspectives prochaines serait d'attribuer à ces mesures, des circuits équivalents qui permettraient de quantifier analytiquement les résistances de transfert de charges, les résistances ohmiques et les résistances induites par les bulles [32]. Aussi pour le moment aucune étude paramétrique n'a été réalisée. L'influence du débit, de la température, de la topologie de la cellule sur les boucles d'impédance pourrait permettre de comprendre l'influence de ces paramètres sur les phénomènes du coeur d'électrolyseur PEM. Les boucles d'inductance obtenues au chapitre II restent une problématique en suspens dans ces travaux de thèse. Une question se pose : quelle est l'origine phénoménologique des boucles d'inductances ? Pour le moment deux hypothèses sont évoquées, la contribution des régimes bi-phasiques ou l'empoisonnement de l'électrolyseur PEM pour les hautes densités de courant. Aucune de ces deux hypothèses n'est pour le moment vérifiable.

Conclusion générale

Dans le cadre des travaux portant sur la caractérisation des électrolyseurs à membrane échangeuses de protons, trois approches ont été utilisées : l'approche numérique, expérimentale et analytique. Une contribution à la phénoménologie interne des électrolyseurs a été apportée, visant à définir les phénomènes limitant les performances de ce type de technologie.

La partie expérimentale articule autour de la caractérisation et de la mesure d'impédance (EIS) de deux mono cellules issues de l'Electrochemical Innovation Lab (cellule ITW Power) et du Laboratoire d'énergétique électroniques et procédés (piles réversibles). L'étude a permis :

- La détermination des paramètres influençant les performances électrochimiques telles que la température et le débit d'entrée.
- Une contribution à l'influence des régimes biphasiques (anodiques) sur les performances électrochimiques sur le coeur de l'électrolyseur PEM.
- La compréhension de la phénoménologie interne des Electrolyseurs pour les petites, moyennes et hautes densités de courant.

La détermination des paramètres influençant les performances électrochimiques telles que la température et le débit d'entrée

Les études d'influence ont montré que la température et le débit modifient les performances électrochimiques d'une mono cellule. Des mesures effectuées sur des plages de densité de courant élevée ont montré que l'influence du débit était significative uniquement pour les hautes densités de courant. Pour la température, les résultats ont montré une influence sur la cinétique électrochimique et la conductivité protonique de la membrane.

Une contribution à l'influence des régimes biphasiques (anodiques) sur les performances électrochimiques sur le coeur de l'électrolyseur PEM

L'allure des courbes de polarisation a mis en avant une variabilité de la pente de Tafel récurrente et apparente sur les deux cellules d'électrolyseur. La recherche bibliographique a montré que cette variabilité était corrélée avec l'évolution biphasique de l'anode du système. Pour les petites et moyennes densités de courant, le débit et la température n'ont pas modifié cette variation.

A propos de la compréhension de la phénoménologie interne aux électrolyseurs PEM, les mesures d'EIS ont montré lors des petites densités de courant une contribution importante de la résistance du transfert de charges, pour les moyennes densités de courant, un aspect transitoire difficilement interprétable, et pour les hautes densités de courant l'apparition d'une boucle de transfert de masse pour les basses fréquences couplé à une boucle d'inductance.

De ces campagnes expérimentales, une hypothèse a été émise : Les performances électrochimiques sont liées au comportement bi-phasique de la mono cellule d'électrolyseur PEM basse pression. En particulier, nous avons défini 3 régimes bi-phasiques dans les canaux de distribution anodique :

- le Régime de bulle non coalescé : Le NCB régime
- le Régime de bulle coalescé : Le CB régime
- le régime d'obstruction : Le Slug Flow régime

Afin de vérifier notre hypothèse, deux démarches ont été menées : une modélisation numérique et une modélisation analytique.

La modélisation numérique a été consacrée à la modélisation des phénomènes couplés multi échelles (1D et 2D) dans l'ensemble membrane électrodes. Nous avons considéré la cinétique électrochimique aux couches de réaction, le transfert de matières et le transfert de chaleur dans l'AME. Les simulations numériques, portant sur les petites et moyennes densités de courant, à permis de souligner les conclusions suivantes :

- Il existe deux états d'hydratation à la membrane correspondant aux régimes bulleux (le CB régime et le NCB régime)
- Lors du NCB régime le transport d'eau à l'interface membrane électrodes anodiques est majoritairement de type vapeur d'eau saturante.
- Lors de CB régime le transport d'eau à l'interface membrane/électrodes anodique est majoritairement de type eau liquide.

L'État d'hydratation de la membrane est un phénomène limitant dans les E-PEMs basse pression

Nous avons obtenu une formulation de la teneur en eau membranaire variant linéairement en fonction de la densité de courant pour les deux plages de régimes bulleux.

Aussi, l'étude a montré que l'optimisation de la topologie des couches de diffusion anodiques est un paramètre clef pour le contrôle des régimes bi-phasiques anodiques.

A la suite de ces résultats, **un modèle analytique** a été réalisé. L'objectif fut de traduire l'influence du Slug Flow régime sur les performances électrochimiques aux petites, moyennes et hautes densités de courant.

La résolution des équations différentielles a permis de traduire les surtensions aux électrodes et à la membrane et la teneur en eau à la membrane grâce à des expressions mathématiques. Ces expressions sont pilotées par deux couples de

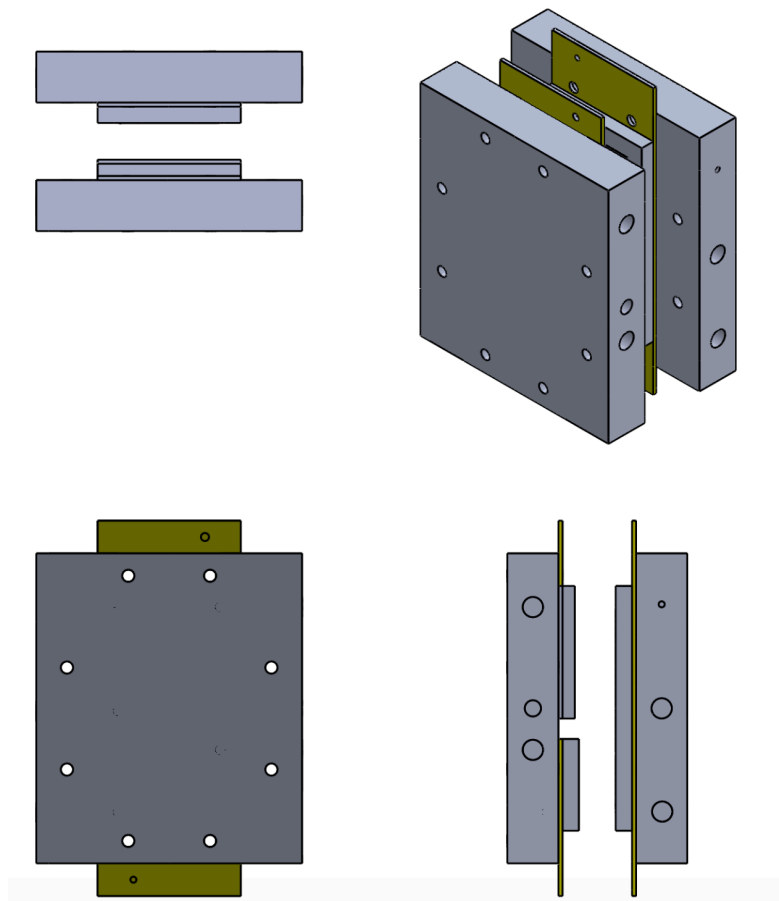
nombres adimensionnels, les nombres intrinsèques : le pseudo nombre de Wagner ω et les nombres opérationnels β, γ .

Durant l'étude analytique, ω a fait l'objet d'une calibration. Notre hypothèse est que son évolution est corrélée à l'évolution des régimes bi-phasiques anodiques. Pour les hautes densités de courant, la calibration de ω (décroissance linéaire) a permis de reproduire fidèlement les résultats expérimentaux pour une densité de courant de $i < 0.5 \text{ A/cm}^2$. Ces résultats ont abouti à la validation de notre hypothèse : le Slug flow régime modifie la surface active à l'AME.

Ces travaux de thèse apportent une contribution à la compréhension phénoménologique du coeur des électrolyseurs basse pression, à l'identification des paramètres opérationnels sensibles et la prévision des performances électrochimiques.

Annexes

Annexe A : Mise en plan de la pile réversible Q-URFC



Plaque support de la cellule Q-URFC

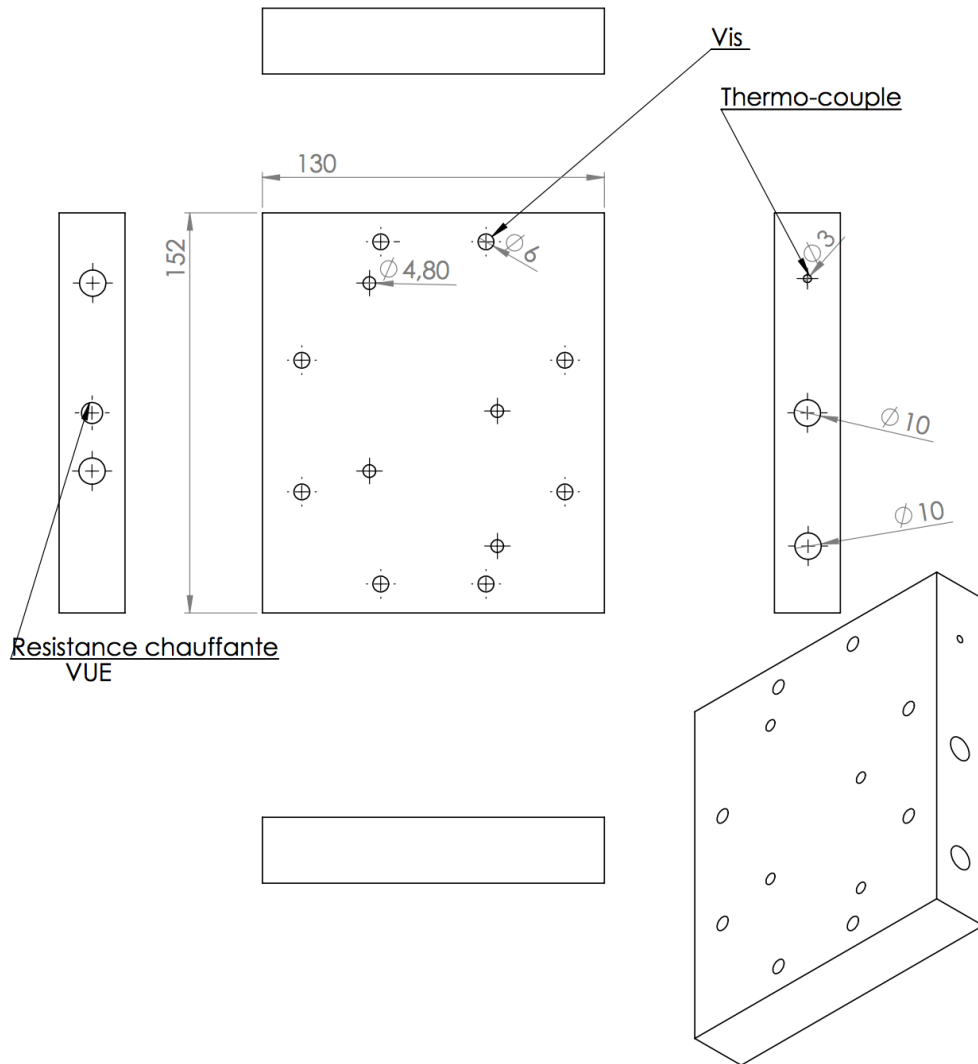


FIGURE V.4 – Mise en plan des plaques support anodique et cathodique

Canaux la cellule Q-URFC

FIGURE V.5 – Mise en plan des canaux de distribution cathodique

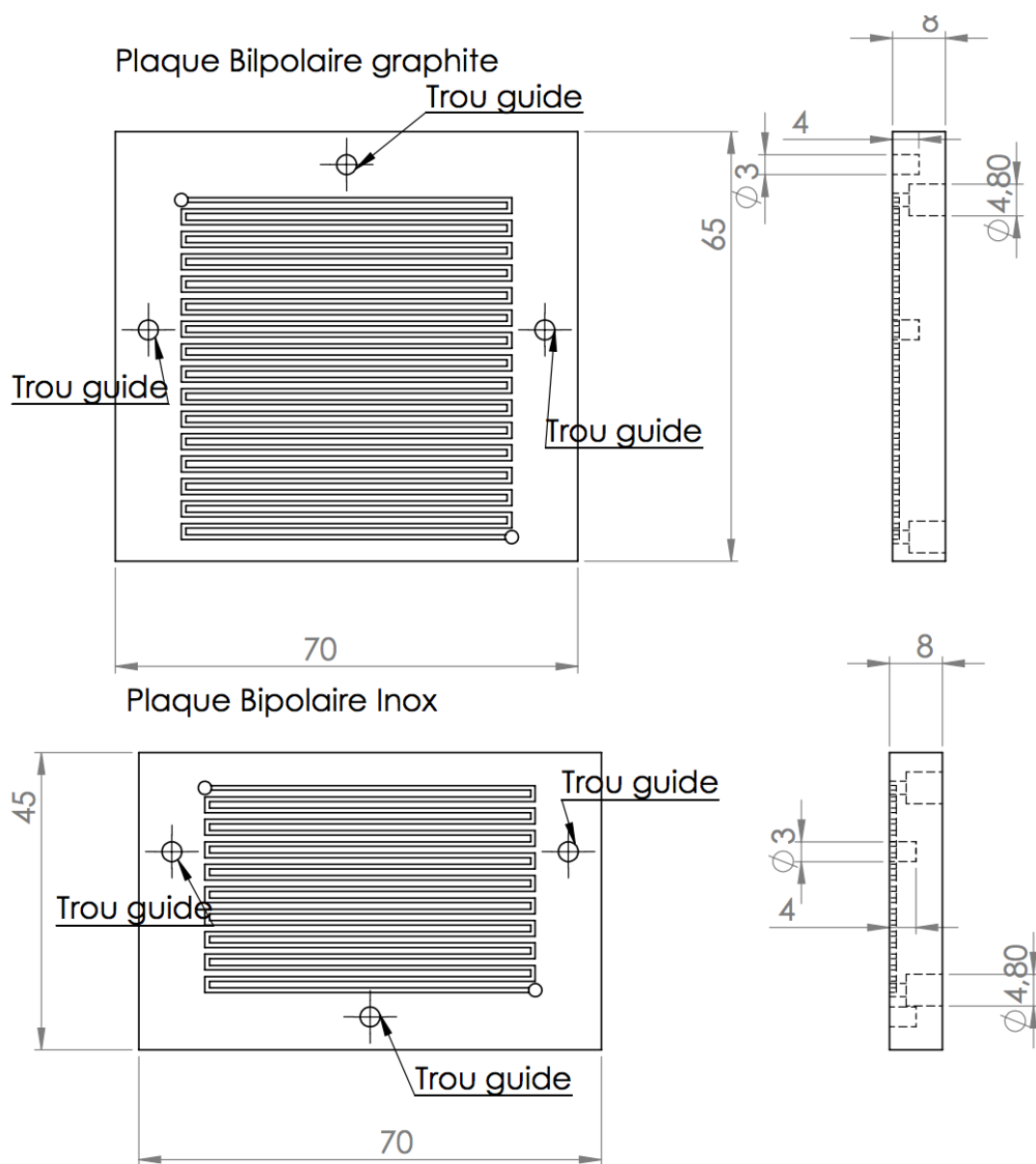


FIGURE V.6 – Mise en plan des canaux de distribution anodiques

Plaques collectrices de courant

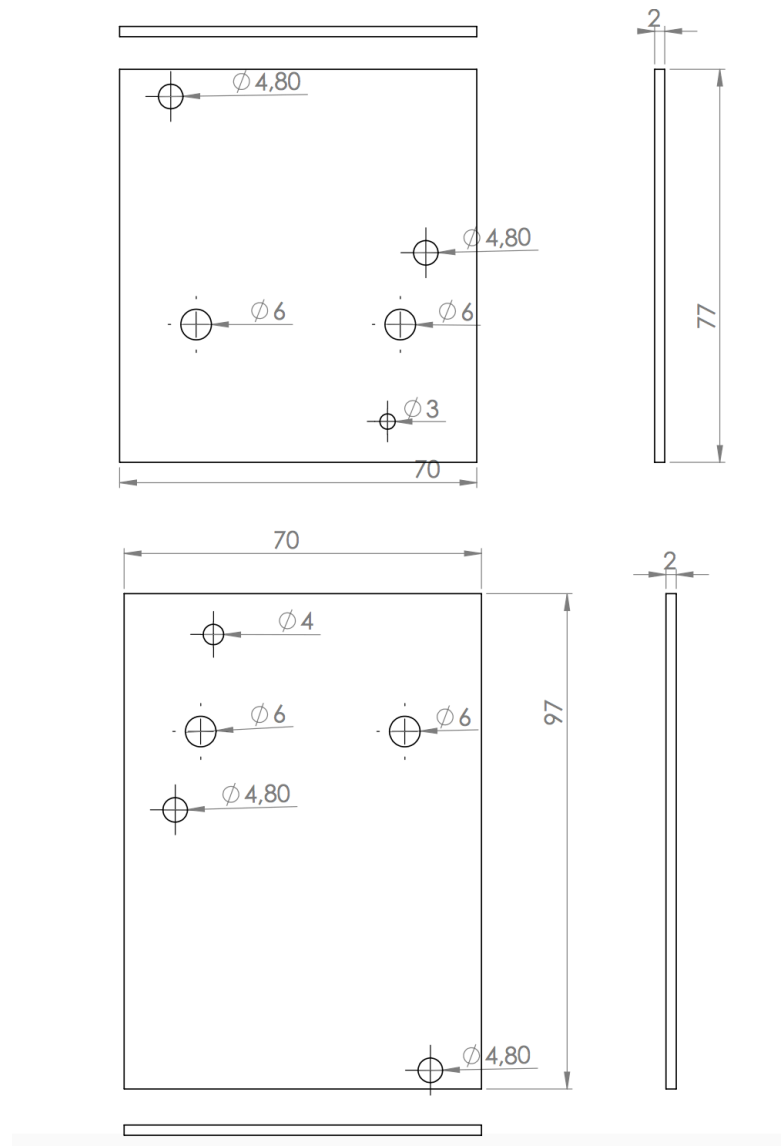


FIGURE V.7 – Mise en plan des plaques collectrices anodique

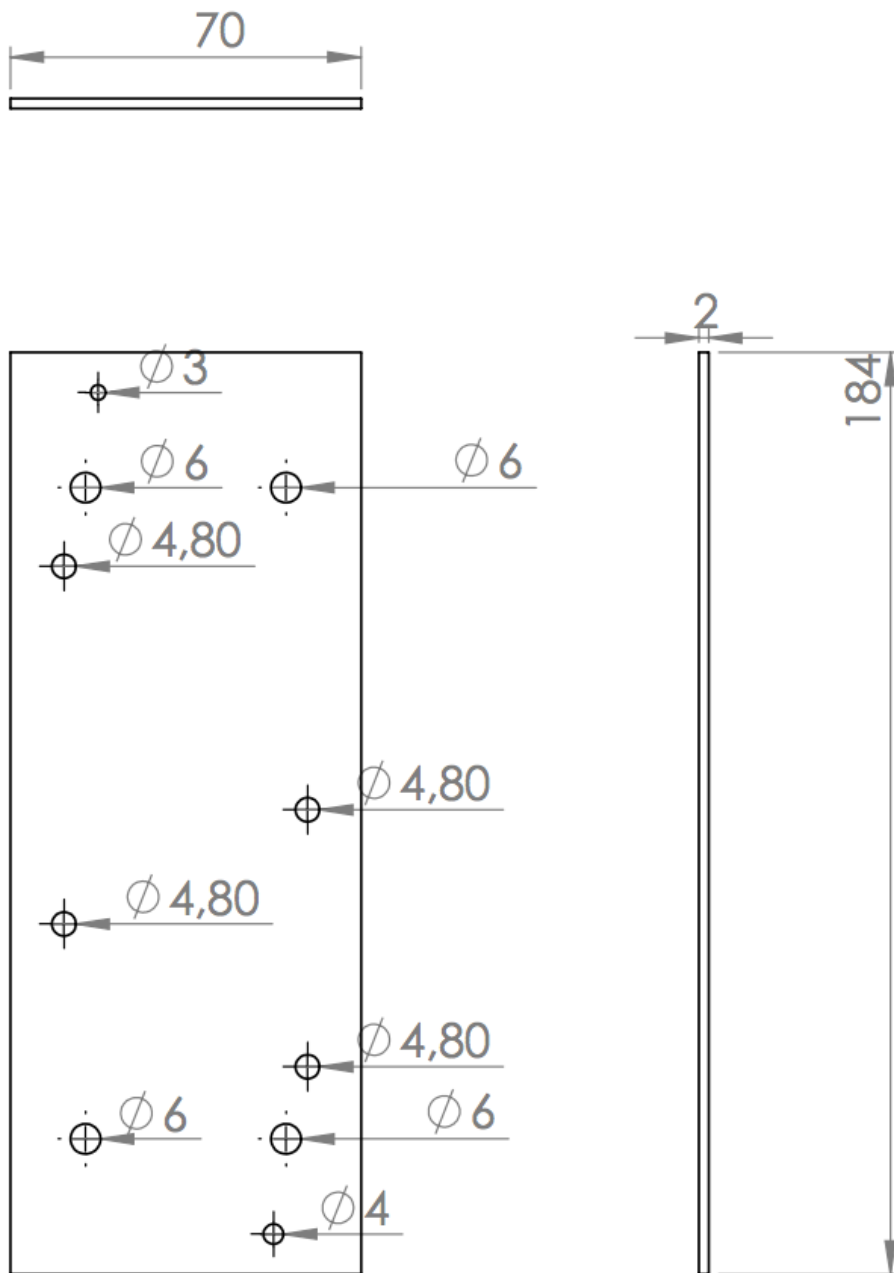


FIGURE V.8 – Mise en plan de la plaque collectrice cathodique

Annexe B : Développement mathématique du chapitre IV

Electrochimie à la couche catalytique anodique

Obtention des équations différentielles

La loi de Tafel informe que :

$$\frac{di_a}{dx} = \frac{\gamma}{\delta_{act}} i_{0,a} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT_a}\right) \quad (V.1)$$

Le bilan de charges informe que :

$$\frac{d\eta_a}{dx} = \frac{i_a}{\sigma_{H^+,a}^{eff}} \quad (V.2)$$

En dérivant l'équation V.1 selon x on obtient :

$$\frac{d^2 i_a}{dx^2} = \frac{\gamma}{\delta_{act}} i_{0,a} \frac{\alpha_a F}{RT_a} \frac{d\eta_a}{dx} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT_a}\right) \quad (V.3)$$

D'après les équations V.1 et V.2 on a

$$\frac{d^2 i_a}{dx^2} = i_a \frac{di_a}{dx} \frac{\alpha_a F}{RT_a \sigma_{H^+,a}^{eff}} \quad (V.4)$$

Résolution de la densité de courant d'échange

L'équation V.4 devient :

$$i_a^{*''} = i_a^* i_a^{*' } \frac{\alpha_a F}{RT_a \sigma_{H^+,a}^{eff}} \quad (V.5)$$

$$i_a^{*''} - i_a^* i_a^{*' } \frac{\alpha_a F}{RT_a \sigma_{H^+,a}^{eff}} = 0 \quad (V.6)$$

L'équation V.44 est une équation du second d'ordre non lineaire avec second membre. En posant :

$$\frac{\alpha_a F}{RT_a \sigma_{H^+,a}^{eff}} = \beta_a \quad (V.7)$$

On obtient finalement :

$$i_a^{*''} - i_a^* i_a^{*'} \beta_a = 0 \quad (\text{V.8})$$

La forme primitive de V.8 devient :

$$i_a^{*'} - \beta_a \frac{(i_a^*)^2}{2} = K_1 \quad (\text{V.9})$$

Solution homogène :

$$i_a^{*'} - \beta_a \frac{(i_a^*)^2}{2} = 0 \quad (\text{V.10})$$

$$\frac{di_a^*}{dx_a^*} - \beta_a \frac{(i_a^*)^2}{2} = 0 \quad (\text{V.11})$$

$$\frac{di_a^*}{(i_a^*)^2} = \beta_a \frac{dx_a^*}{2} \quad (\text{V.12})$$

En intégrant, on obtient :

$$\int_0^{i_a^*} \frac{di_a^*}{(i_a^*)^2} = \beta_a \int_0^{x_a^*} \frac{dx_a^*}{2} \quad (\text{V.13})$$

on obtient :

$$\frac{1}{(i_a^*)} = -\frac{\beta_a}{2} x_a^* + K_a \quad (\text{V.14})$$

Finalement la distribution de i_a^* sera :

$$i_a^* = \frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} x_a^* + K_a} + \text{solution - particulière} \quad (\text{V.15})$$

Solution particulière :

$$i_a^* = K_2 \quad (\text{V.16})$$

La dérivé impose que :

$$i_a^{*'} = 0 \quad (\text{V.17})$$

D'après V.9 on peut écrire que :

$$-\beta_a \frac{K_2^2}{2} = K_1 \quad (\text{V.18})$$

Finalement

$$i_a^* = \frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} x_a^* + K_a} - \beta_a \frac{K_2^2}{2} \quad (\text{V.19})$$

Avec K_a et K_2 déterminés par les conditions aux limites.

A l'interface couche de diffusion/couche catalytique $i_a^*(0) = 0$.

A l'interface couche de diffusion/membrane $i_a^*(1) = 1$. D'après l'équation V.57 on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{K_a} - \beta_a \frac{K_2^2}{2} \\ 1 &= \frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a} - \beta_a \frac{K_2^2}{2} \end{aligned} \quad (\text{V.20})$$

On obtient une équation du second ordre :

$$K_a \frac{\beta_a}{2} + K_a^2 - \frac{\beta_a}{2} = 0 \quad (\text{V.21})$$

Le discriminant Δ s'écrit :

$$\Delta = \left(\frac{\beta_a}{2}\right)^2 + 4\frac{\beta_a}{2} \quad (\text{V.22})$$

$\beta_a > 0$ et $\Delta > 0$ Il existe deux solutions particulières sur R :

$$\begin{aligned} K_{a,1} &= \frac{-\left(\frac{\beta_a}{2}\right)^2 - \sqrt{\Delta}}{2} \\ K_{a,2} &= \frac{-\left(\frac{\beta_a}{2}\right)^2 + \sqrt{\Delta}}{2} \end{aligned} \quad (\text{V.23})$$

Finalement

$$i_a^* = \frac{1}{-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a} - \frac{1}{K_a} \quad (\text{V.24})$$

Résolution de la surtension d'activation

A l'échelle locale, l'équation de Butler volmer adimensionnelle s'écrit :

$$i_a^{*'} = \xi_a \exp(\eta_a^*) \quad (\text{V.25})$$

or

$$i_a^{*'} = \frac{\beta_a}{2\left(-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a\right)^2} \quad (\text{V.26})$$

Si l'on considère l'équation V.57 , la distribution de surtension d'activation s'écrit :

$$\eta_a^*(x_a^*) = -\ln\left(\frac{\omega_a}{2} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a}\right)^2\right) \quad (\text{V.27})$$

En vue de l'équation V.27, la surtension moyenne s'écrit :

$$\bar{\eta}_a^* = -\int_0^1 \ln\left(\frac{\omega_a}{2} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a}\right)^2\right) dx_a^* \quad (\text{V.28})$$

$$\bar{\eta}_a^* = -\int_0^1 \ln\left(\frac{\omega_a}{2}\right) dx_a^* - 2\int_0^1 \ln\left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a}\right) dx_a^* \quad (\text{V.29})$$

On recherche une solution portant sur :

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a}\right) dx_a^* \quad (\text{V.30})$$

On pose :

$$u = -\frac{\beta_a}{2}x_a^* + K_a \quad (\text{V.31})$$

D'où

$$du = -\frac{\beta_a}{2}dx_a^* \quad (\text{V.32})$$

L'intégrale définie en V.68 devient :

$$\frac{-2}{\beta_a} \int_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \ln\left(\frac{1}{u}\right) du = \frac{2}{\beta_a} \int_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \ln(u) du \quad (\text{V.33})$$

Or on sait que

$$\frac{2}{\beta_a} \int_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \ln(u) du = \frac{2}{\beta_a} [u \ln(u) - u]_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \quad (\text{V.34})$$

d'où

$$\frac{2}{\beta_a} \int_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \ln(u) du = \frac{2}{\beta_a} [u \ln(u) - u]_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \quad (\text{V.35})$$

$$\frac{2}{\beta_a} \int_{K_a}^{-\frac{\beta_a}{2}+K_a} \ln(u) du = \frac{2}{\beta_a} \left(\left(-\frac{\beta_a}{2} + K_a\right) \ln\left(-\frac{\beta_a}{2} + K_a\right) - \left(-\frac{\beta_a}{2} + K_a\right) - (K_a \ln K_a - K_a) \right) \quad (\text{V.36})$$

L'équation V.29 devient :

$$\bar{\eta}_a^* = -\ln\left(\frac{\omega_a}{2}\right) - 2\left[\frac{2}{\beta_a}\left(\left(-\frac{\beta_a}{2} + K_a\right)\ln\left(-\frac{\beta_a}{2} + K_a\right) - \left(-\frac{\beta_a}{2} + K_a\right) - (K_a \ln K_a - K_a)\right)\right] \quad (\text{V.37})$$

Après simplification la surtension anodique devient :

$$\bar{\eta}_a^* = \frac{2k_a}{\beta_a} \ln \left[\left(\frac{2k_a}{2k_a - \beta_a} \right)^2 \right] - \ln \left[\frac{2w_a}{(2k_a - \beta_a)^2} \right] - 2 \quad (\text{V.38})$$

Electrochimie à la couche catalytique anodique

Obtention des équations différentielles

La loi de Tafel informe que :

$$\frac{di_c}{dx} = -\frac{\gamma}{\delta_{act}} i_{0,c} \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_c}{RT_c}\right) \quad (\text{V.39})$$

Le bilan de charges informe que :

$$\frac{d\eta_c}{dx} = \frac{i_c}{\sigma_{H^+,c}^{eff}} \quad (\text{V.40})$$

En dérivant l'équation V.39 selon x on obtient :

$$\frac{d^2 i_c}{dx^2} = -\frac{\gamma}{\delta_{act}} i_{0,c} \frac{\alpha_c F}{RT_c} \frac{d\eta_c}{dx} \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT_c}\right) \quad (\text{V.41})$$

D'après les équations V.39 et V.40 on a

$$\frac{d^2 i_c}{dx^2} = -i_c \frac{di_c}{dx} \frac{\alpha_c F}{RT_c \sigma_{H^+,c}^{eff}} \quad (\text{V.42})$$

Résolution de la densité de courant d'échange

L'équation V.4 devient :

$$i_c^{*''} = -i_c^* i_c^{*'} \frac{\alpha_c F}{RT_c \sigma_{H^+,c}^{eff}} \quad (\text{V.43})$$

$$i_c^{*''} + i_c^* i_c^{*'} \frac{\alpha_c F}{RT_c \sigma_{H^+,a}^{eff}} = 0 \quad (\text{V.44})$$

L'équation V.43 est une équation du second d'ordre non lineaire avec second membre. En posant :

$$\frac{\alpha_c F}{RT_c \sigma_{H^+,c}^{eff}} = \beta_c \quad (V.45)$$

On obtient finalement :

$$i_c^{*''} + i_c^* i_c^{*'} \beta_c = 0 \quad (V.46)$$

La forme primitive de V.46 devient :

$$i_c^{*'} + \beta_c \frac{(i_c^*)^2}{2} = K_3 \quad (V.47)$$

Solution homogène :

$$i_c^{*'} + \beta_c \frac{(i_c^*)^2}{2} = 0 \quad (V.48)$$

$$\frac{di_c^*}{dx_c^*} + \beta_c \frac{(i_c^*)^2}{2} = 0 \quad (V.49)$$

$$\frac{di_c^*}{(i_c^*)^2} = -\beta_c \frac{dx_c^*}{2} \quad (V.50)$$

En intégrant, on obtient :

$$\int_0^{i_c^*} \frac{di_c^*}{(i_c^*)^2} = -\beta_c \int_0^{x_c^*} \frac{dx_c^*}{2} \quad (V.51)$$

on obtient :

$$\frac{1}{(i_c^*)} = \frac{\beta_c}{2} x_c^* + K_c \quad (V.52)$$

Finalement la distribution de i_c^* sera :

$$i_c^* = \frac{1}{\frac{\beta_c}{2} x_c^* + K_c} + \text{solution - particulière} \quad (V.53)$$

Solution particulière :

$$i_c^* = K_3 \quad (V.54)$$

La dérivé impose que :

$$i_c^{*'} = 0 \quad (V.55)$$

D'après V.47 on peut écrire que :

$$\beta_c \frac{K_3^2}{2} = K_c \quad (\text{V.56})$$

Finalement

$$i_c^* = \frac{1}{\frac{\beta_c}{2} x_c^* + K_c} + \beta_c \frac{K_3^2}{2} \quad (\text{V.57})$$

Avec K_c et K_3 déterminés par les conditions aux limites.

A l'interface couche de diffusion/couche catalytique cathodique $i_c^*(1) = 0$.

A l'interface couche de diffusion/membrane cathodique $i^*(0) = 1$. D'après l'équation V.50 on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{K_c} + \beta_c \frac{K_3^2}{2} \\ 0 &= \frac{1}{\frac{\beta_c}{2} + K_c} + \beta_c \frac{K_3^2}{2} \end{aligned} \quad (\text{V.58})$$

On obtient une équation du second ordre :

$$K_c \frac{\beta_c}{2} + K_c^2 - \frac{\beta_c}{2} = 0 \quad (\text{V.59})$$

Le discriminant Δ s'écrit :

$$\Delta = \left(\frac{\beta_c}{2}\right)^2 + 4\frac{\beta_c}{2} \quad (\text{V.60})$$

On sait que $\beta_a > 0$ et $\Delta > 0$ Il existe deux solutions particulières sur \mathbb{R} :

$$\begin{aligned} K_{c,1} &= \frac{-\left(\frac{\beta_c}{2}\right)^2 - \sqrt{\Delta}}{2} \\ K_{c,2} &= \frac{-\left(\frac{\beta_c}{2}\right)^2 + \sqrt{\Delta}}{2} \end{aligned} \quad (\text{V.61})$$

Finalement

$$i_c^* = \frac{1}{\frac{\beta_c}{2} x_c^* + K_c} - \frac{1}{\beta_c + K_c} \quad (\text{V.62})$$

Résolution de la surtension d'activation cathodique

A l'échelle locale, l'équation de Butler volmer adimensionnelle s'écrit :

$$i_c^* = -\xi_a \exp(-\eta_c^*) \quad (\text{V.63})$$

or

$$i_c^* = -\frac{\beta_c}{2(\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c)^2} \quad (\text{V.64})$$

Si l'on considère l'équation V.50, la distribution de surtension d'activation s'écrit :

$$\eta_c^*(x_c^*) = \ln\left(\frac{\omega_c}{2}\left(\frac{1}{\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c}\right)^2\right) \quad (\text{V.65})$$

En vue de l'équation V.65, la surtension moyenne s'écrit :

$$\bar{\eta}_c^* = \int_0^1 \ln\left(\frac{\omega_c}{2}\left(\frac{1}{\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c}\right)^2\right) dx_c^* \quad (\text{V.66})$$

$$\bar{\eta}_c^* = \int_0^1 \ln\left(\frac{\omega_c}{2}\right) dx_c^* + 2 \int_0^1 \ln\left(\frac{1}{-\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c}\right) dx_c^* \quad (\text{V.67})$$

On recherche une solution portant sur :

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{1}{\frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c}\right) dx_c^* \quad (\text{V.68})$$

On pose :

$$u = \frac{\beta_c}{2}x_c^* + K_c \quad (\text{V.69})$$

D'ou

$$du = \frac{\beta_c}{2} dx_c^* \quad (\text{V.70})$$

L'intégrale définie en V.68 devient :

$$\frac{2}{\beta_c} \int_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2}+K_c} \ln\left(\frac{1}{u}\right) du = -\frac{2}{\beta_c} \int_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2}+K_c} \ln(u) du \quad (\text{V.71})$$

Or on sait que

$$-\frac{2}{\beta_c} \int_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2}+K_c} \ln(u) du = -\frac{2}{\beta_c} [u \ln(u) - u]_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2}+K_c} \quad (\text{V.72})$$

d'où

$$-\frac{2}{\beta_c} \int_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2} + K_c} \ln(u) du = -\frac{2}{\beta_c} [u \ln(u) - u]_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2} + K_c} \quad (\text{V.73})$$

$$-\frac{2}{\beta_c} \int_{K_c}^{\frac{\beta_c}{2} + K_c} \ln(u) du = -\frac{2}{\beta_c} \left(\left(\frac{\beta_c}{2} + K_c \right) \ln \left(\frac{\beta_c}{2} + K_c \right) - \left(\frac{\beta_c}{2} + K_c \right) - (K_c \ln K_c - K_c) \right) \quad (\text{V.74})$$

L'équation V.67 devient :

$$\bar{\eta}_c^* = \ln \left(\frac{\omega_c}{2} \right) + 2 \left[-\frac{2}{\beta_c} \left(\left(\frac{\beta_c}{2} + K_c \right) \ln \left(\frac{\beta_c}{2} + K_c \right) - \left(\frac{\beta_c}{2} + K_c \right) - (K_c \ln K_c - K_c) \right) \right] \quad (\text{V.75})$$

Après simplification la surtension anodique devient :

$$\bar{\eta}_c^* = \frac{2k_c}{\beta_c} \ln \left[\left(\frac{2k_c}{2k_c + \beta_c} \right)^2 \right] + \ln \left[\frac{2w_c}{(2k_c + \beta_c)^2} \right] + 2 \quad (\text{V.76})$$

Chute ohmique à la membrane

L'équation différentielle à la membrane s'écrit :

$$\eta'_m = \beta_m \quad (\text{V.77})$$

En intégrant, on obtient :

$$\eta_m = \beta_m x_m^* + K_m \quad (\text{V.78})$$

La constante d'intégration K_m est déterminée par la continuité de surtension à l'interface couche catalytique anodique/membrane :

$$\eta_{m,int}^* = \eta_{a,int}^* \quad (\text{V.79})$$

d'où

$$\eta_m(x_m^*) = \beta_m x_m^* + \eta_{a,int}^* \quad (\text{V.80})$$

$$\bar{\eta}_m^* = \int_0^1 \eta_m^* dx_m^* \quad (\text{V.81})$$

D'où :

$$\bar{\eta}_m^* = \beta_m \left[\frac{x_m^{*2}}{2} \right]_0^1 + \eta_{a,int}^* [x_m^*]_0^1 \quad (\text{V.82})$$

Nous obtenons que :

$$\overline{\eta_m^*} = \frac{\beta_m}{2} + \eta_{a,int}^* \quad (\text{V.83})$$

La surtension $\eta_{a,int}^*$ à l'interface membrane/couche catalytique est définie par :

$$\eta_{a,int}^* = \ln\left(\frac{\beta_a}{2\alpha_a} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a}\right)^2\right) \quad (\text{V.84})$$

Finalement :

$$\overline{\eta_m^*} = \frac{\beta_m}{2} + \ln\left(\frac{\beta_a}{2\alpha_a} \left(\frac{1}{-\frac{\beta_a}{2} + K_a}\right)^2\right) \quad (\text{V.85})$$

Teneur en eau à la membrane

La distribution de teneur en eau adimensionnelle à la membrane $\lambda_m^*(x_m^*)$ est la solution à l'équation différentielle linéaire du premier ordre définie à l'équation IV.56.

La solution est de la forme :

$$\lambda_m^*(x_m^*) = K_m \exp\left(\frac{x_m^*}{\gamma_m}\right) - K_{m0}\Gamma_m \quad (\text{V.86})$$

Où K_m et K_{m0} sont les constantes d'intégration déterminées par conditions aux limites à la membrane :

En $x_m^* = 0$, à l'interface membrane/couche catalytique anodique, la teneur en eau est égale à la teneur en eau de anodique $\lambda_m = \lambda_a$

$$\lambda_a^* = K_m - K_0\Gamma \quad (\text{V.87})$$

À l'interface membrane/couche catalytique cathodique ($x_m^* = 1$), la teneur en eau est égale à la teneur en eau cathodique $\lambda_m = \lambda_c$

$$\lambda_c^* = K_m \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right) - K_{m,0}\Gamma \quad (\text{V.88})$$

Il en résulte un couple d'équations :

$$\lambda_a^* = K_m - K_0\Gamma \quad (\text{V.89})$$

$$\lambda_c^* = K_m \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right) - K_0\Gamma \quad (\text{V.90})$$

On obtient :

$$K_m = \frac{\lambda_c^* - \lambda_a^*}{\lambda_a^* - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right)} \quad (\text{V.91})$$

$$K_0\Gamma_m = \frac{\lambda_c^* - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right)(1 + \lambda_a^*)}{\exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right) - 1} \quad (\text{V.92})$$

La distribution de teneur en eau à la membrane s'écrit donc :

$$\lambda_m^*(x_m^*) = \frac{\lambda_c^* - \lambda_a^*}{\lambda_a^* - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right)} \exp\left(\frac{x_m^*}{\gamma_m}\right) - \frac{\lambda_c^* - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right)(1 + \lambda_a^*)}{\exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right) - 1} \quad (\text{V.93})$$

La teneur en eau moyenne adimensionnelle à la membrane se définit par :

$$\overline{\lambda_m^*} = \int_0^1 \lambda_m^* dx_m^* \quad (\text{V.94})$$

Finalement on obtient :

$$\overline{\lambda_m^*} = \frac{\lambda_c^* - \lambda_a^*}{\gamma_m(\lambda_a^* - \exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right))} \left(\exp\left(\frac{1}{\gamma_m}\right) - 1\right) \quad (\text{V.95})$$

Annexe C : Code scilab modèle analytique

```

clear all
clear
clc

//Constante
MH2O=18e-3
T=323; //masse molaire eau
lm=127e-6; // Epaisseur membrane
Jo=90:50:5000; // Densité de courant d'opération
N=size(Jo,'c');
F=96485; //constante de Faraday
i_o=50539;
D_H2O=3e-10; // Vitesse de diffusion
R=8.31 // Constante des gaz parfait
x0=0;
x1=1;
L_act=10E-6 //épaisseur couche réaction
x_m=0:0.1:1; // Variable spatiale

A=Jo'

//Anode
//Evolution de la teneur en eau
for l=1:N
    if Jo(l)<380 then
        lambda_a(l)=17;

        elseif Jo(l)>381 then
            lambda_a(l)=22;
end
end
//Evolution du nombre de wagner

for l=1:N
    if Jo(l)<380 then
        wa(l)=2e-4;

        elseif Jo(l)<3100 then
            wa(l)=9e-5
        elseif Jo(l)<5000 then
            wa(l)=-4e-8*Jo(l)+2e-4

        end
end

sigma_a=(0.005139*lambda_a-0.00326)*exp(1268*(1/303-1/T)); //Conductivité protonique

for j=1:N
    beta_a(j)=Jo(j)*L_act*0.5*F/(100*sigma_a(j)*R*T); //Nombre adimensionnelle opérationel
end

for j=1:N
    alpha_a(j)=i_o*L_act/Jo(j);
end
//Discriminant
Discri=(beta_a.*beta_a)/4+2.*beta_a;
CA=((beta_a/2)-sqrt(Discri))/2;
Cb=((beta_a/2)+sqrt(Discri))/2;
//Solution analytique Anode densité de courant
for j=1:N

```

```

for o=1:11
    i_a(j,o)=(2/(-beta_a(j)*x_m(o)+2*Cb(j))-1/Cb(j))
end
end
//Solution analytique surtension anodique
for j=1:N
    for o=1:11
        eta_a(j,o)=-log((wa(j)/2)/(((beta_a(j)*x_m(o)+2*Cb(j))^2)))
    end
end

Ra=beta_a;
D=(Ra^2)/4+2*Ra;
K=((Ra/2)-sqrt(D))/2;
K2=((Ra/2)+sqrt(D))/2;
for k=1:N
    for j=1:9
        M_eta_a(k,j)=(2*K2(k)/Ra(k))*log((2*K2(k)/(2*K2(k)-Ra(k)))^2)-log(2*wa(k)/(2*K2(k)-Ra(k))^2)-2
    end
end

// cathode
i_o_c=250000;

sigma_c=(0.005139*22-0.00326)*exp(1268*(1/303-1/T));
for j=1:N
    beta_c(j)=0.9*Jo(j)*L_act*F/(100*sigma_c*R*T); //Nombre adim
end
for j=1:N
    alpha_c(j)=i_o_c*L_act/Jo(j);
end
Discr_c=(beta_c.*beta_c)/4+2.*beta_c;
CA_c=(-(beta_c/2)-sqrt(Discr_c))/2;
Cb_c=(-(beta_c/2)+sqrt(Discr_c))/2;

//Solution analytique cathode densité de courant
for j=1:N
    for o=1:11
        i_c(j,o)=(2/(beta_c(j)*x_m(o)+2*Cb_c(j)))-(1/(Cb_c(j)+beta_c(j)/2))
    end
end

wc=2e-3;
ioc_inter=wc*R*T*sigma_c/(F*L_act^2)

//Surtension à la cathode
for j=1:N
    for o=1:11
        eta_c(j,o)=log((2*wc/(((beta_c(j)*x_m(o)+2*Cb_c(j))^2))))
    end
end

for k=1:N
    for j=1:N
M_eta_c(k,j)=(2*Cb_c(k)/beta_c(k))*log((2*Cb_c(k)/(2*Cb_c(k)+beta_c(k)))^2)+log(2*wc/(2*Cb_c(k)+beta_c(k))^2)+2

```

```

    end
end

// Membrane teneur en eau

for j=1:N

    Gamma_m(j)=1/(0.3*D_H2O*2020*F/(1.1*Jo(j)*2.5*lm))
end

for k=1:N
    for i=1:11
        lambda_m(i,k)=(((lambda_sat(k)/22)-1)/(1-
exp(1/Gamma_m(k))))*(exp(x_m(i)/Gamma_m(k))+lambda_sat(k)/22-(((lambda_sat(k)/22)-1)/(1-
exp(1/Gamma_m(k))))))
    end
end

for l=1:N
    Mlambda_m(l)=(((lambda_sat(l)/22)-1)/(1-exp(1/Gamma_m(l))))*((exp(1/Gamma_m(l))*Gamma_m(l))-
(1*Gamma_m(l))-1)+(lambda_sat(l)/22)
end

//membrane surtension

sigma_m=(0.005139*Mlambda_m.*lambda_sat-0.00326)*exp(1268*(1/303-1/T));

for m=1:N
    beta_m(m)=F*Jo(m)*lm/(R*T*sigma_m(m)*100);
end

Pi_m=beta_m./Gamma_m
for p=1:N
    for o=1:11
        eta_m(o,p)=-beta_m(p)*x_m(o)+eta_a(p,11)
    end
end
for k=1:N
    for j=1:N
        M_eta_m(k,j)=-beta_m(k)/2+eta_a(p,11)
    end
end

//Tension reversible
E_rev=1.19*F/(R*T);
Re_m=lm*10/sigma_m
//for r=1:N

//eta_totale
for j=1:N
    eta_t_bis(j)=M_eta_a(j,1)-(M_eta_c(j,1))+M_eta_m(j,1)
end

//Surtension non adimensionelle

for j=1:N
    eta_final(j)=1.29+eta_t_bis(j)*R*T/F
end

```

Bibliographie

- [1] <https://www.ouest-lareunion.com/mafate.php>.
- [2] Insee réunion actualités lettre n°103 - janvier 2018.
- [3] Agbli and Krehi Serge. *Modelisation multiphysique des flux energetiques d'un couplage photovoltaïque-electrolyseur PEM-pile a combustible PEM en vue d'une application stationnaire*. PhD thesis, Universite de Franche-Comte, 2012.
- [4] Abdel Aitouche, Quan Yang, and B Ould Bouamama. Fault detection and isolation of pem fuel cell system based on nonlinear analytical redundancy : An application via parity space approach. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 54(2), 2011.
- [5] Martin Andersson and Tingshuai Li. Review on dimensionless numbers relevant for polymer electrolyte fuel cells. *ECS Transactions*, 75(14) :547–552, 2016.
- [6] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, and P. Ozil. Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC : Particle size and spatial discrete distribution effects. *Electrochimica Acta*, 43(24) :3681–3691, August 1998.
- [7] A. Awasthi, Keith Scott, and S. Basu. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(22) :14779 – 14786, 2011. Fuel Cell Technologies : {FUCETECH} 2009.
- [8] Frano Barbir. Pem electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar energy*, 78(5) :661–669, 2005.
- [9] Allen J Bard, Larry R Faulkner, et al. Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods*, 2, 2001.
- [10] Evgenij Barsoukov and J Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [11] Scott Battersby, Paula Werneck Teixeira, Jorge Beltramini, Mikel C Duke, Victor Rudolph, and João C Diniz da Costa. An analysis of the peclet and

- damkohler numbers for dehydrogenation reactions using molecular sieve silica (mss) membrane reactors. *Catalysis today*, 116(1) :12–17, 2006.
- [12] Jacob Bear. Dynamics of fluids in porous media. 1972.
- [13] Dawn M. Bernardi and Mark W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE journal*, 37(8) :1151–1163, 1991.
- [14] Dawn M. Bernardi and Mark W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE journal*, 37(8) :1151–1163, 1991.
- [15] T. Berning ; D. M. Lu ; N. Djilali ;T Berning. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 106(1-2), 2002.
- [16] Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, and Nana Zhao. *PEM electrolysis for hydrogen production : principles and applications*. CRC press, 2016.
- [17] CY Biaku, NV Dale, MD Mann, H Salehfar, AJ Peters, and T Han. A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6kw pem electrolyzer. *International journal of hydrogen energy*, 33(16) :4247–4254, 2008.
- [18] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. Transport Phenomena, Wiley, New York, 1960.
- [19] Jean Brenet. *Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre*. Masson, 1980.
- [20] Marcelo Carmo, David L Fritz, Jürgen Mergel, and Detlef Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12) :4901–4934, 2013.
- [21] S Chevalier, C Josset, and B Auvity. Analytical solutions and dimensional analysis of pseudo 2d current density distribution model in pem fuel cells. *Renewable Energy*, 2018.
- [22] Pyoungho Choi, Dmitri G Bessarabov, and Ravindra Datta. A simple model for solid polymer electrolyte (spe) water electrolysis. *Solid State Ionics*, 175(1) :535–539, 2004.
- [23] N. V. Dale, M. D. Mann, and H. Salehfar. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6kw proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. *Journal of Power Sources*, 185(2) :1348 – 1353, 2008.
- [24] Cédric Damour, Michel Benne, Brigitte Grondin-Perez, Miloud Bessafi, Daniel Hissel, and Jean-Pierre Chabriat. Polymer electrolyte membrane fuel cell

- fault diagnosis based on empirical mode decomposition. *Journal of Power Sources*, 299 :596–603, 2015.
- [25] Christophe Darras. *Modélisation de systèmes hybrides photovoltaïque/hydrogène : applications site isolé, micro-réseau et connexion au réseau électrique dans le cadre du projet PEPITE (ANR PAN-H)*. PhD thesis, Université Pascal Paoli, 2010.
- [26] Jean-François Debonnie. Sur le théorème de vaschy-buckingham. Technical report, ULg/LMF, 2016.
- [27] Johan Deconinck. *Current distributions and electrode shape changes in electrochemical systems*, volume 75. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] I. Dedigama, P. Angeli, K. Ayers, J. B. Robinson, P. R. Shearing, D. Tsaoulidis, and D. J. L. Brett. In situ diagnostic techniques for characterisation of polymer electrolyte membrane water electrolyzers – Flow visualisation and electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(9) :4468 – 4482, 2014.
- [29] Ishanka Dedigama, Pangiota Angeli, Nicholas van Dijk, Jason Millichamp, Dimitrios Tsaoulidis, Paul R. Shearing, and Daniel JL Brett. Current density mapping and optical flow visualisation of a polymer electrolyte membrane water electrolyser. *Journal of Power Sources*, 265 :97–103, 2014.
- [30] Ishanka Dedigama, Daniel JL Brett, Thomas J Mason, Jason Millichamp, Paul R Shearing, and Katherine E Ayers. An electrochemical impedance spectroscopy study and two phase flow analysis of the anode of polymer electrolyte membrane water electrolyser. *ECS Transactions*, 68(3) :117–131, 2015.
- [31] Ishanka Dedigama, Daniel JL Brett, Thomas J. Mason, Jason Millichamp, Paul R. Shearing, and Katherine E. Ayers. An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study and Two Phase Flow Analysis of the Anode of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser. *ECS Transactions*, 68(3) :117–131, 2015.
- [32] Ishanka Udeshini Dedigama. *Diagnostics and modeling of polymer electrolyte membrane water electrolyzers*. PhD thesis, UCL (University College London), 2014.
- [33] Etienne Dijoux, Nadia Yousfi Steiner, Michel Benne, Marie-Cécile Péra, and Brigitte Grondin Pérez. A review of fault tolerant control strategies applied to proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 359 :119–133, 2017.
- [34] S. Litster ; J. G. Pharoah ; G. McLean ; N. Djilali. Computational analysis of heat and mass transfer in a micro-structured PEMFC cathode. *Journal of Power Sources*, 156(2), 2006.

- [35] edf. Transition énergétique À la réunion : L'engagement d'edf pour les Énergies renouvelables. 2016.
- [36] Carolyn C Elam, Catherine E Gregoire Padró, Gary Sandrock, Andreas Luzzi, Peter Lindblad, and Elisabet Fjermestad Hagen. Realizing the hydrogen future : the international energy agency's efforts to advance hydrogen energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(6) :601–607, 2003.
- [37] Michael Faraday. *On a New Law of Electric Conduction ; On Conducting Power Generally*. Royal Society, 1833.
- [38] Adolph Fick. On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100(1) :33–38, 1995.
- [39] Gaëlle Flipo, Christophe Josset, Jérôme Bellettre, and Bruno Auvity. Clarification of the surface wettability effects on two-phase flow patterns in pemfc gas channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(34) :15518–15527, 2016.
- [40] Guillaume Fontès. *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [41] Thomas F. Fuller and John Newman. Water and Thermal Management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(5) :1218–1225, 1993.
- [42] F. Gao, B. Blunier, A. Miraoui, and A. El-Moudni. Proton exchange membrane fuel cell multi-physical dynamics and stack spatial non-homogeneity analyses. *Journal of Power Sources*, 195(22) :7609 – 7626, 2010.
- [43] R. Garcia-Valverde, N. Espinosa, and A. Urbina. Simple {PEM} water electrolyser model and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2) :1927 – 1938, 2012. 10th International Conference on Clean Energy 2010.
- [44] R. Garcia-Valverde, C. Miguel, R. Martinez-Bejar, and A. Urbina. Optimized photovoltaic generator water electrolyser coupling through a controlled DC-DC converter. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20) :5352 – 5362, 2008.
- [45] Sean Goudy, SO Bade Shrestha, and Iskender Sahin. 1-d computational model of a pem fuel cell using reaction rate law kinetics to model the consumption of hydrogen at the anode. In *6th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology*, 2008.
- [46] SA Grigoriev, P Millet, VI Porembsky, and VN Fateev. Development and preliminary testing of a unitized regenerative fuel cell based on pem technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6) :4164–4168, 2011.

- [47] SA Grigoriev, VI Porembsky, and VN Fateev. Pure hydrogen production by pem electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2) :171–175, 2006.
- [48] E. L. Gyenge. Dimensionless numbers and correlating equations for the analysis of the membrane-gas diffusion electrode assembly in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of power sources*, 152 :105–121, 2005.
- [49] Haluk Görgün. Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer. *International journal of hydrogen energy*, 31(1) :29–38, 2006.
- [50] Bo Han, Jingke Mo, Zhenye Kang, Gaoqiang Yang, William Barnhill, and Feng-Yuan Zhang. Modeling of two-phase transport in proton exchange membrane electrolyzer cells for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7) :4478–4489, 2017.
- [51] Bo Han, Jingke Mo, Zhenye Kang, and Feng-Yuan Zhang. Effects of membrane electrode assembly properties on two-phase transport and performance in proton exchange membrane electrolyzer cells. *Electrochimica Acta*, 188 :317–326, 2016.
- [52] Bo Han, Stuart M Steen, Jingke Mo, and Feng-Yuan Zhang. Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(22) :7006–7016, 2015.
- [53] Kenneth R. Harris and Lawrence A. Woolf. Pressure and temperature dependence of the self diffusion coefficient of water and oxygen-18 water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76 :377–385, 1980.
- [54] James T. Hinatsu, Minoru Mizuhata, and Hiroyasu Takenaka. Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(6) :1493–1498, 1994.
- [55] William Y. Hsu and Timothy D. Gierke. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13(3) :307 – 326, 1983.
- [56] Chul Min Hwang, Masayoshi Ishida, Hiroshi Ito, Tetsuhiko Maeda, Akihiro Nakano, Atsushi Kato, and Tetsuya Yoshida. Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell. *Journal of Power sources*, 202 :108–113, 2012.
- [57] M Ishii. Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow., volume 22 of direction des études et recherches d’électricité de france. *Eyrolles, Paris*, 1975.

- [58] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, C. M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, and T. Yoshida. Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18) :9550 – 9560, 2010. {HE} (Hydrogen Systems and Materials For Sustainability).
- [59] Hiroshi Ito, Tetsuhiko Maeda, Akihiro Nakano, Chul Min Hwang, Masayoshi Ishida, Atsushi Kato, and Tetsuya Yoshida. Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers. *International journal of hydrogen energy*, 37(9) :7418–7428, 2012.
- [60] Hiroshi Ito, Tetsuhiko Maeda, Akihiro Nakano, and Hiroyasu Takenaka. Properties of nafion membranes under pem water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17) :10527–10540, 2011.
- [61] K. T. Jeng, C. P. Kuo, and S. F. Lee. Modeling the catalyst layer of a PEM fuel cell cathode using a dimensionless approach. *Journal of Power Sources*, 128(2) :145–151, 2004.
- [62] Hyunchul Ju, Hua Meng, and Chao-Yang Wang. A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(7) :1303–1315, 2005.
- [63] Amangoua Kadjo. *Caractérisation et contribution à l’optimisation des performances électriques des PEMFC*. PhD thesis, Poitiers, 2006.
- [64] Satish G Kandlikar, Evan J See, and Rupak Banerjee. Modeling two-phase pressure drop along pem fuel cell reactant channels. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7) :F772–F782, 2015.
- [65] Jochen A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185, 2001.
- [66] AA Kulikovskiy and P Berg. Positioning of a reference electrode in a pem fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(8) :F843–F848, 2015.
- [67] Franz-Felix Kuppinger, Wolfgang Neubrand, Hans-Jürgen Rapp, and Gerhart Eigenberger. Elektromembranverfahren teil 1 : Grundlagen und modellbildung. *Chemie Ingenieur Technik*, 67(4) :441–448, 1995.
- [68] B Laoun, M Belhamel, W Naceur, and L Serir. Electrochemical aided model to study solid polymer electrolyte water electrolysis. *Revue des Energies Renouvelables*, 11(2) :267–276, 2008.
- [69] James Larminie, Andrew Dicks, and Maurice S McDonald. *Fuel cell systems explained*, volume 2. J. Wiley Chichester, UK, 2003.
- [70] Andrzej Lasia. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In *Modern aspects of electrochemistry*, pages 143–248. Springer, 2002.

- [71] ME Lebbal and Stéphane Lecœuche. Identification and monitoring of a pem electrolyser based on dynamical modelling. *International journal of hydrogen energy*, 34(14) :5992–5999, 2009.
- [72] Carole Lebreton. *Contrôle tolérant aux fautes en ligne d'une pile à combustible de type PEM. Contribution à la gestion de l'eau*. PhD thesis, Université de la Réunion, 2015.
- [73] ChungHyuk Lee, James Hinebaugh, Rupak Banerjee, Stéphane Chevalier, Rami Abouatallah, Rainey Wang, and Aimy Bazylak. Influence of limiting throat and flow regime on oxygen bubble saturation of polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5) :2724–2735, 2017.
- [74] S. Litster, J. G. Pharoah, G. McLean, and N. Djilali. Computational analysis of heat and mass transfer in a micro-structured {PEMFC} cathode. *Journal of Power Sources*, 156(2) :334 – 344, 2006.
- [75] E López, F Isorna, and F Rosa. Optimization of a solar hydrogen storage system : Exergetic considerations. *International journal of hydrogen energy*, 32(10-11) :1537–1541, 2007.
- [76] l'Observatoire de l'Energie Réunion. Bilan énergétique sur île de la réunion 2014.
- [77] l'Observatoire de l'Energie Réunion. Bilan énergétique sur île de la réunion 2015.
- [78] l'Observatoire de l'Energie Réunion. Bilan énergétique sur île de la réunion 2016.
- [79] Lirong Ma, Sheng Sui, and Yuchun Zhai. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :678–684, 2009.
- [80] Digby D Macdonald. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9) :1376–1388, 2006.
- [81] Bouziane Mahmah, Abdelhamid Mraoui, Maiouf Belhamel, Hocine Ben Moussa, and Abdel-Nasser Cherigui. La gestion thermique dans les piles à combustible PEMFC. In Jean-Jacques BEZIAN, editor, *JITH 2007*, ISBN 978-2-9511591-6-7, page 5p., Albi, France, August 2007. ENSTIMAC.
- [82] Ph Mandin, A. Ait Aissa, H. Roustan, J. Hamburger, and G. Picard. Two-phase electrolysis process : From the bubble to the electrochemical cell properties. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 47(11) :1926 – 1932, 2008. {SIMO} 2006.
- [83] Francesco Marangio, Massimo Santarelli, and M. Cali. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen

- production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3) :1143–1158, 2009.
- [84] Francesco Marangio, Massimo Santarelli, and M. Cali. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3) :1143–1158, 2009.
- [85] M Matlosz, C Creton, C Clerc, and D Landolt. Secondary current distribution in a hull cell boundary element and finite element simulation and experimental verification. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(12) :3015–3021, 1987.
- [86] Sandip Mazumder and James Vernon Cole. Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells II. Model predictions with liquid water transport. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(11) :A1510–A1517, 2003.
- [87] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6) :4134–4142, 2011.
- [88] Pierre MILLET. [U+FFFF]lectrolyseurs de l'eau [U+FFFF] membrane acide. article de base documentaire ref. article : j4810, Editions T.I., 2014. fre.
- [89] Pierre Millet, Diana Dragoie, Serguey Grigoriev, Vladimir Fateev, and Claude Etiévant. GenHyPEM : a research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11) :4974–4982, 2009.
- [90] K Mishima and T Hibiki. Some characteristics of air-water two-phase flow in small diameter vertical tubes. *International journal of multiphase flow*, 22(4) :703–712, 1996.
- [91] John Newman and William Tiedemann. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, 21(1) :25–41, 1975.
- [92] Meng Ni, Michael KH Leung, and Dennis YC Leung. Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (pem) electrolyzer plant. *Energy conversion and management*, 49(10) :2748–2756, 2008.
- [93] Jianhu Nie and Yitung Chen. Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas–liquid flow in the flow field plate of a pem electrolysis cell. *international journal of hydrogen energy*, 35(8) :3183–3197, 2010.
- [94] Jianhu Nie and Yitung Chen. Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas–liquid flow in the flow field plate of a {PEM} electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8) :3183 – 3197, 2010.

- [95] Jennifer Niessner, Steffen Berg, and S. Majid Hassanizadeh. Comparison of two-phase Darcy’s law with a thermodynamically consistent approach. *Transport in porous media*, 88(1) :133–148, 2011.
- [96] DA Noren and MA Hoffman. Clarifying the butler–volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *Journal of Power Sources*, 152 :175–181, 2005.
- [97] Amin Nouri-Khorasani, Emile Tabu Ojong, Tom Smolinka, and David P Wilkinson. Model of oxygen bubbles and performance impact in the porous transport layer of pem water electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.
- [98] Tsutomu Oi and Yoshinori Sakaki. Optimum hydrogen generation capacity and current density of the PEM-type water electrolyzer operated only during the off-peak period of electricity demand. *Journal of Power Sources*, 129(2) :229–237, 2004.
- [99] Emile Tabu Ojong, Jason Tai Hong Kwan, Amin Nouri-Khorasani, Arman Bonakdarpour, David P Wilkinson, and Tom Smolinka. Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a pem electrolysis cell with a 3-d structured porous transport layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(41) :25831–25847, 2017.
- [100] Tatsuhiro Okada, Gang Xie, Oddvar Gorseth, Signe Kjelstrup, Norito Nakamura, and Tomoaki Arimura. Ion and water transport characteristics of nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 43(24) :3741–3747, 1998.
- [101] Tatsuhiro Okada, Gang Xie, and Yoshikazu Tanabe. Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 413(1–2) :49 – 65, 1996.
- [102] Anders Christian Olesen, Carsten Rømer, and Søren Knudsen Kær. A numerical study of the gas-liquid, two-phase flow maldistribution in the anode of a high pressure {PEM} water electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(1) :52 – 68, 2016.
- [103] Luiz Fernando L. Oliveira, Slimane Laref, Eric Mayousse, Christian Jallut, and Alejandro A. Franco. A multiscale physical model for the transient analysis of PEM water electrolyzer anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(29) :10215–10224, 2012.
- [104] Pierre Olivier. *Modélisation et analyse du comportement dynamique d’un système d’électrolyse PEM soumis à des sollicitations intermittentes : Approche Bond Graph*. PhD thesis, Lille 1, 2016.

- [105] Pierre Olivier, Cyril Bourasseau, and Belkacem Bouamama. Dynamic and multiphysic pem electrolysis system modelling : A bond graph approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(22) :14872–14904, 2017.
- [106] Kazuo Onda, Toshio Murakami, Takeshi Hikosaka, Misaki Kobayashi, and Kohei Ito. Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(8) :A1069–A1078, 2002.
- [107] Arrêtée par l'Assemblée Plénière du Conseil Régional de La Réunion le 30 juin 2015. Programmation pluriannuelle de l'énergie reunion 2016-2018/2019-2023.
- [108] Marie-Cécile Pera, Daniel Hissel, Hamid Gualous, and Christophe Turpin. *Electrochemical components*. John Wiley & Sons, 2013.
- [109] Richard Perez. The schatz pv hydrogen project. *Home Power*, 22 :26–30, 1991.
- [110] Mike L Perry, John Newman, and Elton J Cairns. Mass transport in gas-diffusion electrodes : A diagnostic tool for fuel-cell cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(1) :5–15, 1998.
- [111] J. G. Pharoah, K. Karan, and W. Sun. On effective transport coefficients in {PEM} fuel cell electrodes : Anisotropy of the porous transport layers. *Journal of Power Sources*, 161(1) :214 – 224, 2006.
- [112] Jay T Pukrushpan, Anna G Stefanopoulou, and Huei Peng. *Control of fuel cell power systems : principles, modeling, analysis and feedback design*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [113] MS Quraishi and TZ Fahidy. A simplified procedure for dimensional analysis employing si units. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59(4) :563–566, 1981.
- [114] Laurence Raineau. Vers une transition énergétique?». *Natures Sciences Sociétés*, 19(2) :133–143, 2011.
- [115] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, and D. Maillet. Modelling of heat, mass and charge transfer in a {PEMFC} single cell. *Journal of Power Sources*, 145(2) :416 – 427, 2005. Selected papers presented at the Fuel Cells Science and Technology Meeting Fuel Cells Science and Technology Meeting.
- [116] Mathias Reum, Stefan A Freunberger, Alexander Wokaun, and Felix N Büchi. Measuring the current distribution with sub-millimeter resolution in pefcs ii. impact of operating parameters. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(3) :B301–B310, 2009.
- [117] Osborne Reynolds. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of

- the law of resistance in parallel channels. *Proceedings of the royal society of London*, 35(224-226) :84–99, 1883.
- [118] Andrew Rowe and Xianguo Li. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 102(1–2) :82 – 96, 2001.
- [119] Sandra Sá, José M Sousa, and Adélio Mendes. Methanol steam reforming in a dual-bed membrane reactor for producing pemfc grade hydrogen. *Catalysis Today*, 156(3) :254–260, 2010.
- [120] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, and P. Cochis. Parameters estimation of a {PEM} fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature. *Journal of Power Sources*, 159(2) :824 – 835, 2006.
- [121] Maximilian Schalenbach, Marcelo Carmo, David L. Fritz, Jürgen Mergel, and Detlef Stolten. Pressurized PEM water electrolysis : Efficiency and gas crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35) :14921–14933, 2013.
- [122] Jonathan Schillings. *Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques : application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique*. PhD thesis, Grenoble Alpes, 2017.
- [123] Jonathan Schillings, Olivier Doche, and Jonathan Deseure. Modeling of electrochemically generated bubbly flow under buoyancy-driven and forced convection. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85 :292–299, 2015.
- [124] Jonathan Schillings, Olivier Doche, Mauricio Tano Retamales, Frédéric Bauer, Jonathan Deseure, and Sedat Tardu. Four-way coupled eulerian–lagrangian direct numerical simulations in a vertical laminar channel flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 89 :92–107, 2017.
- [125] Thomas Schucan. Case studies of integrated hydrogen energy systems. *International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement, Final Report, Paul Scherrer Institute, Switzerland*, 2000.
- [126] O. F. Selamet, U. Pasaogullari, D. Spornjak, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, and M. D. Mat. Two-phase flow in a proton exchange membrane electrolyzer visualized in situ by simultaneous neutron radiography and optical imaging. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14) :5823 – 5835, 2013.
- [127] C. Siegel. Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. *Energy*, 33(9) :1331 – 1352, 2008.
- [128] S Siracusano, V Baglio, N Briguglio, G Brunaccini, A Di Blasi, A Stassi, R Ornelas, E Trifoni, V Antonucci, and AS Aricò. An electrochemical study of a pem stack for water electrolysis. *International Journal of hydrogen energy*, 37(2) :1939–1946, 2012.

- [129] S Slade, SA Campbell, TR Ralph, and FC Walsh. Ionic conductivity of an extruded nafion 1100 ew series of membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(12) :A1556–A1564, 2002.
- [130] Thomas E Springer, TA Zawodzinski, and Shimshon Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8) :2334–2342, 1991.
- [131] Julius Tafel. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Z. phys. Chem*, 50 :641, 1905.
- [132] Chiuan Chorng Tan. *A new concept of regenerative proton exchange membrane fuel cell (R-PEMFC)*. PhD thesis, La Réunion, 2015.
- [133] Roger Temam. *Navier-Stokes equations : theory and numerical analysis*, volume 343. American Mathematical Soc., 2001.
- [134] Tony Thampan, Sanjiv Malhotra, Hao Tang, and Ravindra Datta. Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(9) :3242–3250, 2000.
- [135] Pierre Trambouze and Jean-Paul Euzen. *Réacteurs chimiques (Les)*. Editions OPHRYS.
- [136] Alfredo Ursua, Luis M. Gandia, and Pablo Sanchis. Hydrogen production from water electrolysis : current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2) :410–426, 2012.
- [137] Wolf Vielstich, Harumi Yokokawa, and Hubert Andreas Gasteiger. *Handbook of fuel cells : fundamentals technology and applications*. John Wiley & Sons, 2009.
- [138] Carl Wagner. Theoretical analysis of the current density distribution in electrolytic cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(3) :116–128, 1951.
- [139] N Wagner and M Schulze. Change of electrochemical impedance spectra during co poisoning of the pt and pt–ru anodes in a membrane fuel cell (pefc). *Electrochimica Acta*, 48(25-26) :3899–3907, 2003.
- [140] Frank C Walsh. *A first course in electrochemical engineering*. Electrochemical consultancy, 1993.
- [141] Mingyong Wang, Zhi Wang, Xuzhong Gong, and Zhancheng Guo. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 :573–588, 2014.
- [142] Adam Z. Weber and John Newman. Transport in polymer-electrolyte membranes I. Physical model. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(7) :A1008–A1015, 2003.

-
- [143] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J Martin, and Jiujuun Zhang. Diagnostic tools in pem fuel cell research : Part i electrochemical techniques. *International journal of hydrogen energy*, 33(6) :1735–1746, 2008.
- [144] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J Martin, and Jiujuun Zhang. Diagnostic tools in pem fuel cell research : Part ii : Physical/chemical methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6) :1747–1757, 2008.
- [145] Qiangu Yan, Hossein Toghiani, and Junxiao Wu. Investigation of water transport through membrane in a pem fuel cell by water balance experiments. *Journal of Power Sources*, 158(1) :316–325, 2006.
- [146] Wei-Mon Yan, Falin Chen, Hung-Yi Wu, Chyi-Yeou Soong, and Hsin-Shen Chu. Analysis of thermal and water management with temperature-dependent diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(2) :127 – 137, 2004.
- [147] Nadia Yousfi Steiner, Daniel Hissel, Philippe Mocoteguy, Denis Candusso, Dario Marra, Cesare Pianese, and Marco Sorrentino. Application of fault tree analysis to fuel cell diagnosis. *Fuel Cells*, 12(2) :302–309, 2012.
- [148] Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Jian Colin Sun, and Jiujuun Zhang. Ac impedance technique in pem fuel cell diagnosis—a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17) :4365–4380, 2007.
- [149] Thomas A Zawodzinski Jr, Michal Neeman, Laurel O Sillerud, and Shimshon Gottesfeld. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(15) :6040–6044, 1991.

Publication et conférences relatives à cette thèse

Les différents travaux effectués pendant cette thèse ont donné lieu à une publication et à des communications orales lors de conférences internationale et nationale.

Le modèle numérique a été publié dans une revue à comité de lecture :

Aubras, F., Deseure, J., Kadjo, J. J., Dedigama, I., Majasan, J., Grondin-Perez, B., J-P. Chabriat, Brett, D. J. L. (2017). Two-dimensional model of low-pressure PEM electrolyser : Two-phase flow regime, electrochemical modelling and experimental validation. International Journal of Hydrogen Energy, 42(42), 26203-26216

Les travaux de modélisation numérique ont été présentés lors de conférences internationale et nationale :

F. Aubras, J. Deseure, J.-J. A. Kadjo, B. Grondin-Pere1, M. Benne, J-P. Chabriat. Low pressure PEMWE : two-phase flow regimes vs electrochemical performances FDFC 2017

F. Aubras, J. Deseure,, J.-J. A. Kadjo, . Grondin-Perez, J-P Chabriat. Journée scientifique du CODEGEPR (2016). Modélisation d'un électrolyseur PEM basse pression : régimes bi-phasiques et performances électrochimiques

Les premiers résultats de modélisation analytique ont été présentés lors d'une conférence nationale :

F. Aubras, M. Bessafi, J. Deseure, J.-J. A. Kadjo, B. Grondin-Perez, M. Benne, J-P Chabriat. Modèle analytique d'électrolyseurs PEM : approche adimensionnelle. GDR 2017 -HySPàC (axe PACEEP)

LETTRÉ D'ENGAGEMENT DE NON-PLAGIAT

Je, soussigné(e) **Aubras Farid** en ma qualité de doctorant(e) de l'Université de La Réunion, déclare être conscient(e) que le plagiat est un acte délictueux passible de sanctions disciplinaires. Aussi, dans le respect de la propriété intellectuelle et du droit d'auteur, je m'engage à systématiquement citer mes sources, quelle qu'en soit la forme (textes, images, audiovisuel, internet), dans le cadre de la rédaction de ma thèse et de toute autre production scientifique, sachant que l'établissement est susceptible de soumettre le texte de ma thèse à un logiciel anti-plagiat.

Fait à Saint-Denis le : 25 avril 2018

Signature :



Extrait du Règlement intérieur de l'Université de La Réunion
(validé par le Conseil d'Administration en date du 11 décembre 2014)

Article 9. Protection de la propriété intellectuelle – Faux et usage de faux, contrefaçon, plagiat

L'utilisation des ressources informatiques de l'Université implique le respect de ses droits de propriété intellectuelle ainsi que ceux de ses partenaires et plus généralement, de tous tiers titulaires de ces droits.

En conséquence, chaque utilisateur doit :

- utiliser les logiciels dans les conditions de licences souscrites ;
- ne pas reproduire, copier, diffuser, modifier ou utiliser des logiciels, bases de données, pages Web, textes, images, photographies ou autres créations protégées par le droit d'auteur ou un droit privatif, sans avoir obtenu préalablement l'autorisation des titulaires de ces droits.

La contrefaçon et le faux

Conformément aux dispositions du code de la propriété intellectuelle, toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle d'une œuvre de l'esprit faite sans le consentement de son auteur est illicite et constitue un délit pénal.

L'article 444-1 du code pénal dispose : « Constitue un faux toute altération frauduleuse de la vérité, de nature à causer un préjudice et accomplie par quelque moyen que ce soit, dans un écrit ou tout autre support d'expression de la pensée qui a pour objet ou qui peut avoir pour effet d'établir la preuve d'un droit ou d'un fait ayant des conséquences juridiques ».

L'article L335_3 du code de la propriété intellectuelle précise que : « Est également un délit de contrefaçon toute reproduction, représentation ou diffusion, par quelque moyen que ce soit, d'une œuvre de l'esprit en violation des droits de l'auteur, tels qu'ils sont définis et réglementés par la loi. Est également un délit de contrefaçon la violation de l'un des droits de l'auteur d'un logiciel (...) ».

Le plagiat est constitué par la copie, totale ou partielle d'un travail réalisé par autrui, lorsque la source empruntée n'est pas citée, quel que soit le moyen utilisé. Le plagiat constitue une violation du droit d'auteur (au sens des articles L 335-2 et L 335-3 du code de la propriété intellectuelle). Il peut être assimilé à un délit de contrefaçon. C'est aussi une faute disciplinaire, susceptible d'entraîner une sanction.

Les sources et les références utilisées dans le cadre des travaux (préparations, devoirs, mémoires, thèses, rapports de stage...) doivent être clairement citées. Des citations intégrales peuvent figurer dans les documents rendus, si elles sont assorties de leur référence (nom d'auteur, publication, date, éditeur...) et identifiées comme telles par des guillemets ou des italiques.

Les délits de contrefaçon, de plagiat et d'usage de faux peuvent donner lieu à une sanction disciplinaire indépendante de la mise en œuvre de poursuites pénales.