



HAL
open science

Étude expérimentale d'une cellule d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEMWE) : contribution à l'optimisation d'une Pile A Combustible Réversible (PAC-R), pour le stockage d'énergie solaire

Sébastien Boulevard

► **To cite this version:**

Sébastien Boulevard. Étude expérimentale d'une cellule d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEMWE) : contribution à l'optimisation d'une Pile A Combustible Réversible (PAC-R), pour le stockage d'énergie solaire. Physique [physics]. Université de la Réunion, 2021. Français. NNT : 2021LARE0005 . tel-03426079

HAL Id: tel-03426079

<https://theses.hal.science/tel-03426079v1>

Submitted on 12 Nov 2021

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.



Université de la Réunion
École doctorale Sciences, Technologie et Santé E.D. 542

THÈSE DE DOCTORAT PHYSIQUE ÉNERGÉTIQUE

Présentée en vue de l'obtention du grade de :

DOCTEUR EN ENERGETIQUE, GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : ÉNERGETIQUE

ÉTUDE EXPERIMENTALE D'UNE CELLULE D'ÉLECTROLYSEUR À
MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS (PEMWE) : CONTRIBUTION
A L'OPTIMISATION D'UNE PILE À COMBUSTIBLE RÉVERSIBLE
(PAC-R), POUR LE STOCKAGE D'ENERGIE SOLAIRE.

Présentée par :

SEBASTIEN BOULEVARD

Soutenue le 28 mai 2021

Composition du jury :

Pr. Sergey GRIGORIEV	Institut de génie énergétique de Moscou	Rapporteur
Pr. Sophie DIDIERJEAN	Université de Lorraine	Rapporteur
Dr. Lingai LUO	Laboratoire de Thermique et Énergie de Nantes	Examinatrice
MCF Florence DRUART	LEPMI de Grenoble	Examinatrice
Pr. Serguei MARTEMIANOV	Institut Pprime de Poitiers	Directeur
Pr. Brigitte GRONDIN-PEREZ	Laboratoire LE ² P-EnergyLab de La Réunion	Co-Directrice
HDR Jean-Jacques A. KADJO	Laboratoire LE ² P-EnergyLab de La Réunion	Co-Directeur
MCF Anthony THOMAS	Institut Pprime de Poitiers	Encadrant

Contact

BOULEVARD Sébastien	sebastien.boulevard@univ-reunion.fr
Pr. Serguei MARTEMIANOV	serguei.martemianov@univ-poitiers.fr
Pr. Brigitte GRONDIN-PEREZ	brigitte.grondin@univ-reunion.fr
MCF Anthony THOMAS	anthony.thomas@univ-poitiers.fr
H.D.R. Jean-Jacques Amangoua KADJO	amangoua.kadjo@univ-reunion.fr

Adresse

Laboratoire d’Energétique, d’Electronique et des Procédés - LE2P – EnergyLab, EA4079, 15 Av. René Cassin, CS 92003 97744 Saint-Denis Cedex 9	E. Doctorale "Sciences, Technologies et Santé" ED 541 15 av. René Cassin, CS 92003 97744 Saint-Denis Cedex 9
Institut PPRIME UPR CNRS 3346, Site ENSIP -B25, 2 Rue Pierre Brousse BP63 – 86022 Poitiers Cedex - France	

Remerciements

Cette thèse a pu être réalisée grâce au soutien financier de la Région Réunion sous le numéro de convention direction de l'éducation DIREC/20161435, et de la Commission européenne sous le numéro de convention programme opérationnel fonds européen de développement régional PO FEDER/2014-2020 - île de La Réunion - Fiche Action 1.06 "Améliorer les compétences au service de l'économie de la connaissance - allocations régionales de recherche" ARR 20170628-0013794.

Ces travaux de thèse ont pu bénéficier du soutien financier, matériel et scientifique du laboratoire LE²P/ENERGYLAB, de l'institut Pprime avec la collaboration de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

Aux termes de ces plusieurs années de travaux de thèse, je tenais à remercier les différentes personnes qui ont contribué à la réalisation de ce manuscrit.

Je remercie le Pr Jean-Pierre CHABRIAT, directeur du LE²P/ENERGYLAB, Mr Yves GERVAIS directeur de Pprime ainsi que le Pr Karl JOULAIN directeur du département EFD à Pprime de m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de leur laboratoire.

Je remercie mon directeur de thèse le professeur Serguei MARTEMIANOV, ainsi que mes encadrants Anthony THOMAS et Jean-Jacques AMANGOUA KADJO qui m'ont accompagnés tout au long de ces travaux et m'ont fournis de précieux conseils, et m'ont soutenu pour la réalisation de ces travaux de recherche menant à la finalité de ce doctorat. Je remercie également ma co-directrice de thèse la professeur Brigitte GRONDIN-PEREZ de m'avoir mis sur la voie du doctorat et également pour son soutien.

Je remercie chaleureusement le professeur Boniface KOUAKOU KOKOH ainsi que Mr Têko WILHELMIN NAPPORN et Mr Clément COMMINGES pour leur accueil à l'IC2MP, leur conseils, leurs soutiens, leurs gentillesse, sans lesquels je n'aurais pas pu évoluer au sein du laboratoire. Leur confiance a contribué à la plupart de mes travaux expérimentaux.

Je tiens à remercier également Mr Patrick LAURENT et plus particulièrement Mr Nicolas TCHEBOTARIOV et Mr Yannis HOARAU pour leur amabilité. Ils ont contribué à la fabrication des pièces de la PEMWE expérimentale ainsi que son assemblage, donnant lieu aux résultats présentés dans ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe de Pprime, Mr Jean-Christophe VERGEZ, Mme Hélène GRASSIN et surtout Mme Boubou EL-HARCHI pour leur soutien technique et administratif ainsi de leur gentillesse lors de mon séjour à Poitiers.

Un merci également à l'ensemble des membres du laboratoire LE²P/ENERGYLAB, Mr Christian BROUAT pour avoir partagé ses réflexions scientifiques, Mr Patrick JEANTY et Mme Kelly

GRONDIN D'ANNA pour leurs soutiens administratifs, le professeur Michel BENNE et Mr Cédric DAMOUR pour leurs soutiens et conseils. Merci également à Mr Loïc-Deva HERMETTE pour son aide précieuse et à contribuer grandement à ma formation sur le banc de test, pour son expertise scientifique ainsi que pour sa gentillesse. Je remercie également Mr Farid AUBRAS pour ces échanges scientifiques contribuant à me positionner sur l'axe de recherche principale de ces travaux.

Je remercie également l'ensemble de mes collègues, doctorants, néo-docteurs et stagiaires qui ont contribués aussi bien sur le plan moral que scientifique lors de cette thèse, Christophe LIN-KWONG-CHON, Yannick FANCHETTE, Yi FANG, Etienne DIJOUX, Fabrice K/BIDI, Jonathan CAZOUR, Ludovic ODDOZ, Meziane AIT-ZIANE, Julien ROHE, Bemana Njara José RANAIVOSON, Nathalie AYME, sans oublier mes collègues et amis de Poitiers, Kush CHADHA, Julien DJEUMEGNI, Arsène GERVEX, Kamal ALAILI, Sirajdeen KASALI OLAWALE, Weiyu WANG, Nassim HASSAD, Simon TREILHOU qui ont rendu mon séjour à Poitiers très agréable. Un merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à cette thèse de doctorat, que j'ai oublié de mentionner également.

À mes parents et à ma sœur

Résumé

Lancée le 8 septembre 2020, la stratégie nationale pour le développement de l'hydrogène (H₂) décarboné constitue un axe prioritaire d'investissement pour la France. L'H₂ est aujourd'hui largement produit à partir d'énergie fossile (H₂ gris ou carboné ; H₂ bleu avec séquestration de CO₂ ou décarboné) via des procédés fortement émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Mais il peut également être produit par électrolyse de l'eau, à partir d'électricité renouvelable (H₂ vert ou décarboné) sans émission GES. Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEMWE) sont des candidats pour la production d'H₂ vert.

Cette thèse expérimentale a été réalisée afin d'apporter des connaissances supplémentaires sur les PEMWE, pour une contribution à l'optimisation du mode électrolyseur du nouveau concept de pile à combustible réversible à trois chambres développé au laboratoire LE2P Energy-Lab. Les travaux réalisés se sont appuyés sur plusieurs verrous technologiques et scientifiques des PEMWE. Par exemple, la gestion fluide diphasique à l'anode (gaz / liquide) influence fortement l'alimentation en réactif (eau) des sites catalytiques ainsi que l'évacuation du produit de réaction (oxygène) vers l'extérieur.

L'étude de l'évolution des bulles d'oxygène anodique sur la surface de la LGDL (canaux de distribution et couche de diffusion) a permis d'identifier plusieurs zones de fonctionnement correspondant à différents régimes bulleux, dont les deux principaux sont : un régime de bulles non coalescées et un régime de bulles coalescées. Le fonctionnement de la PEMWE en zonage a été validé grâce à d'autres données issues des méthodes de caractérisation à base de courbes de polarisation et de spectres d'impédance électrochimique (SIE). Ainsi, il a été démontré la corrélation entre différents régimes bulleux anodique et les courbes de polarisation et des SIE.

Pour l'interprétation des différents phénomènes intervenant lors du fonctionnement, un schéma électrique équivalent a été développé afin de modéliser la PEMWE. Le modèle a permis de simuler le comportement résistif, le transfert de charges et de masse dans les différentes zones de fonctionnement de la PEMWE. Une corrélation entre les paramètres des CPE (*Constant Phase Element* en anglais) du circuit électrique équivalent et les transferts de masse et de charges au sein des PEMWE a été démontrée. Ainsi, à partir des courbes SIE et de polarisation, il est possible de décrire plus précisément l'état d'une cellule de PEMWE en fonctionnement. Comme déjà annoncés, les régimes de bulles anodiques jouent un rôle capital pour le bon fonctionnement des PEMWE. Ces travaux ont permis de démontrer l'impact de ces régimes sur les phénomènes de diffusion (transfert de masse) et de transfert de charge. Les expérimentations ont été menées avec différentes topologies de canaux de distribution dont l'influence sur les performances des PEMWE a été montrée.

En outre, l'analyse des résultats des expérimentations a permis de mettre en évidence l'impact du vieillissement de la cellule de PEMWE sur ses performances. Ainsi, des phénomènes d'instabilités sur la tension de la PEMWE, fonction du temps et de la densité du courant électrique de la cellule, ont été clairement identifiés.

Mots-clefs

Mots clefs

Electrolyseurs PEM, bouchonnement anodique, régimes bulleux, plaques bipolaires, SIE

Abstract

Launched on September 8, 2020, the national strategy for developing carbon-free hydrogen (H₂) is a priority area of investment for France. H₂ is now produced mainly from fossil fuels (grey or carbonated H₂; blue H₂ with CO₂ sequestration or carbon-free) via processes that emit high greenhouse gases (GHGs). But it can also be produced by water electrolysis from renewable electricity (green or carbon-free H₂) without GHG emissions. Proton exchange membrane electrolyzers (PEMWE) are candidates for the production of green H₂.

This experimental thesis was carried out to provide additional knowledge on PEMWE to optimize the electrolyzer mode of the new concept of three-chamber reversible fuel cell developed at the LE2P Energy-Lab. The work carried out was based on several PEMWE technological and scientific obstacles. For example, the two-phase fluid management at the anode (gas/liquid) strongly influences the supply of reactant (water) to the catalytic sites as well as the discharge of the reaction product (oxygen) to the outside.

The evolution study's of anodic oxygen bubbles on the LGDL surface's (distribution channels and diffusion layer) made it possible to identify several operating zones corresponding to different bullous regimes. The two main ones are a regime of un-coalesced bubbles and a regime of coalesced bubbles. The operation of PEMWE in zoning was validated using other data from characterization methods based on polarization curves and electrochemical impedance spectra (EIS). Thus, the correlation between different anodic bullous regimes and the polarization curves and EIS has been demonstrated.

With the intention to interpret the various phenomena occurring during operation, an equivalent electrical diagram has been developed to model the PEMWE. The model made it possible to simulate the resistive behaviour, the transfer of charges and mass in the various operating areas of the PEMWE. A correlation between the CPE parameters (Constant Phase Element) of the equivalent electrical circuit and the mass and charge transfers within the PEMWE has been demonstrated. Thus, it is possible to describe a functioning PEMWE cell's state more precisely from the EIS and polarisation curves.

As already announced, anode bubble regimes play a crucial role in the proper functioning of PEMWE. This work has demonstrated these regimes' impact on diffusion (mass transfer) and charges transfer phenomena. Experiments were carried out with different distribution channel topologies whose influence on the performance of PEMWE has been shown.

Also, the analysis of the experiments' results made it possible to highlight the impact of the PEMWE cell's ageing on its performance. Thus, instability phenomena on the PEMWE voltage's, time function's and the cell electric current density have been identified.

Keywords

Keywords

PEM electrolyzer, anodic plugs, bubble flow, bipolar plates, EIS

Table des matières générale

TABLE DES MATIERES GENERALE.....	IX
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	XIII
TABLE DES ABREVIATIONS.....	XXI
CHAPITRE I.....	1
TABLE DES MATIERES	2
I.1. INTRODUCTION	3
I.1.1 SITUATION ENERGETIQUE GLOBALE.....	3
I.1.2 ÉNERGIE MONDIALE DISPONIBLE	4
I.1.3 BILAN ENERGETIQUE LOCAL : LA REUNION, UN LABORATOIRE DES ENR	5
I.2. CHAINE ENERGETIQUE.....	7
I.2.1 INTRODUCTION	7
I.2.2 EXEMPLE DE SYSTEME ENERGETIQUE	7
I.2.3 ÉNERGIE SOLAIRE : SOURCE D'ENERGIE ILLIMITEE	10
I.2.3.1 Introduction :.....	10
I.2.3.2 Énergie reçue par la Terre produite par le Soleil	11
I.2.3.3 Variation de l'énergie solaire.....	13
I.2.3.4 Énergie reçue sur le sol terrestre	15
I.2.3.5 Conclusion.....	17
I.2.4 ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE : TECHNOLOGIE DE L'ENERGIE SOLAIRE	18
I.2.4.1 Histoire	18
I.2.4.2 Fonctionnement	18
I.2.4.3 Propriété du silicium	19
I.2.4.4 Technologies des cellules photovoltaïques	21
I.2.4.5 Caractéristiques et modélisation	22
I.2.4.6 Détermination des caractéristiques théoriques :.....	23
I.2.4.7 Conclusion.....	25
I.3. VECTEUR HYDROGENE ET METHODES DE STOCKAGE.....	26
I.3.1 DEFINITION	26
I.3.2 HISTORIQUE	28
I.3.3 PRODUCTION	28
I.3.3.1 La gazéification du charbon	28
I.3.3.2 Le vaporeformage du gaz naturel.....	29
I.3.3.3 Décomposition de l'eau.....	29
I.4. STOCKAGE DE L'ENERGIE.....	30

I.4.1	INTRODUCTION	30
I.4.2	STOCKAGE DIRECT DE L'ELECTRICITE.....	31
I.4.2.1	<i>Super capacité et matériaux supraconducteurs</i>	31
I.4.3	STOCKAGE INDIRECT DE L'ELECTRICITE	31
I.4.3.1	<i>Stockage de l'énergie sous forme chimique : stockage de l'hydrogène</i>	33
I.4.3.2	<i>Utilisation de l'hydrogène</i>	38
I.5.	CONCLUSION	43
	CHAPITRE II	46
	TABLE DES MATIERES	47
II.1.	GENERALITES SUR LA PAC REVERSIBLE ET L'ELECTROLYSEUR.....	48
II.1.1	DECOUVERTE ET PRINCIPE DE L'ELECTROLYSE ET DE LA PILE A COMBUSTIBLE	48
II.1.2	LA PILE À COMBUSTIBLE REVERSIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON PAC-R	51
II.1.2.1	<i>Introduction</i>	51
II.1.2.2	<i>Type de cellule réversible PEM</i>	52
II.1.3	CHIMIE ET THERMODYNAMIQUE DE BASE DES PEMWE	55
II.1.3.1	<i>Calcul de base du système thermodynamique</i> :.....	55
II.1.3.2	<i>Phénoménologie et électrochimie de base des électrolyseurs</i>	58
II.1.3.3	<i>Les polarisations (ou surtensions)</i>	61
II.1.3.4	<i>Courbes de polarisations réelles</i>	64
II.1.4	TECHNOLOGIE DE PILE A COMBUSTIBLE REVERSIBLE ET D'ELECTROLYSEUR	66
II.1.4.1	<i>Géométrie de cellule</i>	67
II.1.4.2	<i>Constitution détaillée d'une monocellule PEM standard</i>	69
II.1.4.2.1	<i>Plaques de compression (brides de serrage)</i>	69
II.1.4.2.2	<i>Collecteur de courant</i>	70
II.1.4.2.3	<i>Plaques polaires (ou bipolaires dans le cas d'un stack)</i>	71
II.1.4.2.4	<i>Couche de diffusion (LGDL)</i>	73
II.1.4.2.5	<i>L'ensemble membrane/électrode, cœur des échanges électrochimiques</i>	76
II.1.5	LA FLUIDIQUE DES ELECTROLYSEURS PEM	83
II.1.5.1	<i>Les régimes bulleux</i>	84
II.1.5.1.1	<i>La problématique du bouchonnement</i>	85
II.2.	CONCLUSION	87
II.3.	OBJECTIF DE LA THESE	88
	CHAPITRE III.....	89
	TABLE DES MATIERES	90
III.1.	INTRODUCTION	91
III.2.	INFLUENCE DES PARAMETRES TOPOLOGIQUES.....	92
III.2.1	INTRODUCTION	92

III.2.2	MONOCELLULES D'ELECTROLYSEUR PEM EXPERIMENTALES.....	97
III.2.3	BANC DE TEST N°1 POUR CELLULE D'ELECTROLYSE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS	102
III.2.3.1	<i>Description du matériel expérimental à Poitiers.....</i>	102
III.2.3.2	<i>Fonctionnement global du banc de test.....</i>	104
III.2.3.3	<i>Monocellule d'électrolyseur PEM expérimentale.....</i>	108
III.2.3.4	<i>Protocole expérimental.....</i>	111
III.2.3.5	<i>Observation expérimentale de la dégradation des performances.....</i>	116
III.2.4	BANC DE TEST N°2 POUR CELLULE D'ELECTROLYSE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS	125
III.2.4.1	<i>Description du matériel expérimental à La Réunion.....</i>	125
III.2.4.2	<i>Protocole expérimental.....</i>	127
III.2.4.3	<i>Discussions du phénomène bulleux dans la grille par rapport à la matrice.....</i>	137
III.3.	CONCLUSION.....	140
CHAPITRE IV.....		143
TABLE DES MATIERES.....		144
IV.1.	INTRODUCTION.....	145
IV.2.	METHODE ET EXPERIMENTATION.....	150
IV.2.1.	CARACTERISTIQUES DES DEUX CELLULES PEMWE TESTEES.....	150
IV.2.2.	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	150
IV.2.3.	EFFET DE LA MAUVAISE GESTION FLUIDIQUE SUR LA PEMWE.....	152
IV.2.3.1.	<i>Basses densités de courant : $J < 0.17 \text{ A.cm}^{-2}$ ($U : [1.5\text{V} \text{ à } 1.65\text{V}]$).....</i>	154
IV.2.3.2.	<i>Densités de courant intermédiaires : $0.17 \text{ A.cm}^{-2} \leq J < 0.38 \text{ A.cm}^{-2}$ ($U : [1.7\text{V} \text{ à } 1.9\text{V}]$).....</i>	155
IV.2.3.3.	<i>Fortes densités de courant : $J > 0.38 \text{ A.cm}^{-2}$ ($U : [2\text{V} \text{ à } 2.6\text{V}]$).....</i>	157
IV.2.4.	CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT.....	158
IV.2.4.1.	<i>La résistance.....</i>	159
IV.2.4.2.	<i>La capacité parfaite C et imparfaite CPE.....</i>	160
IV.2.4.3.	<i>Circuit équivalent simplifié et modèle mathématique.....</i>	162
IV.2.4.4.	<i>Simulation et évolution des paramètres en fonction de la tension.....</i>	163
<u>IV.1.1.1.1.</u>	<u>Résultats de la minimisation des paramètres :.....</u>	<u>164</u>
IV.1.1.1.1.1.	Paramètres du transfert de masse.....	166
IV.1.1.1.1.2.	Paramètres du transfert de charge.....	168
IV.1.1.1.1.3.	Résumé de l'interprétation des paramètres du transfert de masse et de charges.....	173
IV.2.4.5.	<i>Visualisation des bulles et relation avec la résistance de transfert de masse.....</i>	173
IV.2.5.	EFFET DU DEBIT SUR LES SIE.....	182
IV.2.5.1.	<i>Influence du débit sur l'évolution des paramètres.....</i>	184
IV.2.6.	INFLUENCE DE LA GEOMETRIE SUR LES PARAMETRES A FAIBLE DEBIT ANODIQUE.....	186
IV.2.6.1.	<i>Résistance ohmique et résistance totale.....</i>	187
IV.2.6.2.	<i>Transfert de charge et transfert de masses.....</i>	188
IV.3.	PERSPECTIVES DE CHAPITRE.....	189

IV.3.1.	COURBES DE POLARISATION, SURTENSION BULLEUSE ET PARAMETRES P ET N.....	189
IV.3.2.	ANALYSE SUPPLEMENTAIRE DE SPECTRES D'IMPEDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	190
IV.3.2.1.	<i>Influence de la température et de la pression.....</i>	<i>190</i>
IV.3.2.2.	<i>Boucles inductives en basses fréquences.....</i>	<i>190</i>
IV.4.	CONCLUSION	193
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVE	196
	CONCLUSION GENERALE	197
	PERSPECTIVES	200
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202
	PUBLICATIONS RELATIVES A CETTE THESE.....	209
	COMMUNICATIONS RELATIVES A CETTE THESE	209

Table des illustrations

Figure 1: Évolution des émissions mondiales de CO ₂ [5]	3
Figure 2: Schéma d'un exemple de dispositif hybride simplifié PV - PEMWE – PEMFC [10] [11] [12]	8
Figure 3: Exemple de chaîne d'énergie et les types d'énergie mis en jeu	9
Figure 4: Représentation schématique de la fusion de 4 protons [16].....	10
Figure 5: Représentation sphérique du milieu entre la Terre et le Soleil	11
Figure 6: Énergie solaire arrivant sur Terre	13
Figure 7: Zone éclairée suivant le cycle saisonnier.....	14
Figure 8: Influence de la déclinaison δ sur la répartition de l'énergie solaire sur le globe terrestre.....	14
Figure 9: Variation de la densité d'énergie au sol par rapport à la forme de la Terre [20].....	15
Figure 10: Schéma du bilan du transfert radiatif [21] [22].....	16
Figure 11: Décomposition du rayonnement incident aux capteurs solaires [26].....	16
Figure 12: Course solaire et ses composantes [27].....	17
Figure 13: Représentation des différents niveaux d'énergie de l'électron [32].....	19
Figure 14: Représentation schématique de la différence de potentiel dans une pile	20
Figure 15: Représentation de coupe d'une cellule PV	20
Figure 16: Circulation des électrons dans une cellule PV	21
Figure 17: Modèle équivalent d'une cellule photovoltaïque [38]	22
Figure 18: Courbes caractéristiques théoriques d'une cellule photovoltaïque pour des valeurs d'irradiance comprises entre 100 W.m ⁻² et 1000 W.m ⁻² (T=25°C). À gauche, les courbes de polarisation et à droite les courbes de puissance. Les cercles rouges représentent les points MPP.....	25
Figure 19: Exemples composés d'hydrogène	27
Figure 20: Appareil mis au point par Lavoisier afin de synthétiser de l'eau grâce à la combustion de l'oxygène avec l'hydrogène.....	28
Figure 21: Illustration d'un supercondensateur.....	31
Figure 22: Plan simplifié de l'usine de liquéfaction d'hydrogène de Kourou [57]	35
Figure 23: Explication schématique du spin de l'atome d'hydrogène [59]	36
Figure 24: Représentation schématique de la composition d'une bouteille à hydrogène liquide [61]... ..	37
Figure 25: Processus de stockage / déstockage du dihydrogène à travers de l'hydrure métallique	38
Figure 26: Hyundai ix35 (à gauche), Toyota Mirai (au centre), Honda Clarity (à droite) [74].....	40
Figure 27: Station de rechargement hydrogène pour une flotte de taxis à hydrogène situé sur Paris. ...	41
Figure 28: Comparaison de volume pris par 5 kg de dihydrogène suivant la méthode de stockage (comparaison de dimension par rapport à une Toyota Mirai)	42
Figure 29: Illustration du principe expérimental de l'électrolyse de l'eau (électrolyte liquide)	48

Figure 30: Illustration du processus d'oxydoréduction d'un électrolyseur PEM (électrolyte solide (membrane)). (LGDL : Couche de diffusion des liquides et des gaz, Z.A. : zone active ou zone catalytique).....	48
Figure 31: Illustration du processus d'oxydoréduction d'une pile à combustible PEM (électrolyte solide (membrane)).....	49
Figure 32: Illustration de William Grove de son expérience "gas battery" prise d'une lettre de 1843 [83]	50
Figure 33: Frise chronologique	50
Figure 34: Cellule à deux compartiments (DRFC).....	52
Figure 35: Cellule à un compartiment bifonctionnel (URFC).....	52
Figure 36: Courbe de tension du dispositif en fonction du temps pour un cycle de fonctionnement [86]	53
Figure 37: Evolution spontanée d'un système thermodynamique d'un état 1 à un état 2	55
Figure 38: Enthalpies et entropies des espèces mises en jeu.....	57
Figure 39: Chaleur au sein d'une PEMWE.....	59
Figure 40: Schématisation des pertes d'énergie au sein d'une PEMWE.....	63
Figure 41: Courbe de polarisation théorique caractéristique de la PEMWE.....	63
Figure 42: Courbe de polarisation expérimentale d'une monocellule PEMWE. Les graphiques présentent une comparaison entre une courbe obtenue expérimentalement et des modèles empiriques comme l'équation Eq. II-52 (Les expérimentations ont été réalisées à une température de cellule de 70°C. Les conditions opératoires ont été les suivantes (P anode et cathode=1 bar, débit anode et cathode : 0.05 L/min, surface active : 28cm ²).....	65
Figure 43: Exemple de technologie tubulaire développé par Siemens Westinghouse	68
Figure 44: Possibilités de structure planaire pour la technologie PEMWE	69
Figure 45: Vue éclatée d'une architecture possible d'unité symétrique PEMWE.....	69
Figure 46: Exemple de plaque de compression avec ses éléments de serrage.	70
Figure 47: Collecteurs de courant (plaque (a), grille (b), plaque polaire collectrice (c))	71
Figure 48: Quelques topologies de plaques polaires avec des canaux en spirale (a), canaux parallèles (b), simple serpentin (c), triples serpentins (d) et picots (e), pour PEMWE et PEMFC.	72
Figure 49: Types de PTL: Papier carbone, tissu carbone, poreux titane. (Les agrandissements ont été effectués au microscope numérique jusqu'à 500x).....	75
Figure 50: AME vue de coupe et vue schématique de côté.....	76
Figure 51: Présentation d'un exemple de procédés de fabrication d'une AME.....	77
Figure 52: Agrégat de la zone active.....	78
Figure 53: Point triple lors de l'électrolyse dans la couche catalytique anodique et cathodique	78

Figure 54: Processus d'activation: Adsorption des molécules d'eau jusqu'à la désorption des protons à travers la membrane et adsorption des protons par le catalyseur jusqu'à la désorption de l'hydrogène produite vers la PTL (PEMWE).	79
Figure 55: Représentation de la structure moléculaire du Nafion [®] lié à l'atome d'hydrogène	80
Figure 56: Schéma global du processus de transfert protonique	81
Figure 57: Transfert protonique par combinaison avec des groupes sulfonate pour la formation d'acides sulfonique	81
Figure 58: Transfert protonique par combinaison avec des molécules d'eau pour former des ions oxonium.....	82
Figure 59: Évolution de la structure de la membrane en fonction de la teneur en eau (selon G. Gebel)	82
Figure 60: Tableau répertoriant les régimes fluidiques d'un électrolyseur PEM	84
Figure 61: Schéma d'exemples de bouchonnement par recouvrement du <i>bubbly</i> (a) et bouchonnement par accumulation bulleuse (b)	85
Figure 62: Tracé d'une courbe de polarisation perturbé par le bouchonnement anodique.	86
Figure 63: Fuite soudaine de la cellule PEMWE expérimentale pour une pression de 10 bars après un problème de régulation de la pression pour un couple de serrage de 9 Nm	93
Figure 64: Billes désionisantes ayant pollué le circuit d'alimentation en eau de la PEMWE (Billes dans l'alimentation en entrée de la PEMWE à la cathode à gauche, billes obstruant la grille de la PEMWE à droite)	94
Figure 65: Structure cylindrique et structure parallélépipédique	94
Figure 66: Simulation de la déformation des structures lors de l'application d'un couple de serrage (11N.m) en fonction de la quantité de boulons (la forme de l'AME est représentée en pointillé rouge).	95
Figure 67: Vision grossière de la déformation par rapport à la forme des composants interne (en rouge) de la cellule.....	95
Figure 68: Graphique de contour de la pression de contact mesurée à < 3, 7, 9 et 11Nm (tiré de l'étude de I. Gatto est al [122]).....	96
Figure 69: Cellule d'électrolyse de type PEM (topologie n°1).....	97
Figure 70: Cellule d'électrolyse de type PEM (topologie n°2).....	98
Figure 71: Estimation des lignes de courant d'eau sans canaux de distribution (à gauche), avec une matrice de distribution (à droite) pour un débit d'entrée de 0.1L/min (entrée d'eau en bas et sortie d'eau en haut).....	99
Figure 72: Simulation: Observation de l'estimation des lignes de courant d'eau à travers des serpents (a et b) et à travers des matrices de picots (c et d) pour un débit d'entrée de 0.1L/min (entrée d'eau en bas et sortie d'eau en haut).....	100

Figure 73: Comparaison résultats de simulation des lignes de courant d'eau et leurs vitesses entre les deux topologies étudiées	101
Figure 74: Simulation de la trajectoire probable des bulles à l'intérieure de la matrice de distribution pour un débit de 0.1 l/min	101
Figure 75: Représentation schématique des topologies d'étude de plaque polaire	102
Figure 76: Photo du banc de test pour cellule d'électrolyse à membrane échangeuse de protons, situé à l'IC2MP (Poitiers)	103
Figure 77: Représentation schématique des liens entre chaque sous-partie du banc	104
Figure 78: Plan isométrique du banc de test.....	105
Figure 79: Représentation schématique des lignes principales O ₂ et H ₂ du banc de test	106
Figure 80: Ligne secondaire: gestion des gaz produits.....	107
Figure 81: Vue globale du fonctionnement de la PEMWE (Vision "macroscopique")	109
Figure 82: Vision microscopique du fonctionnement de l'électrolyse via PEM, demi -réactions simplifiées et réaction globale	110
Figure 83: Constitution de la couche catalytique et zone de point triple	110
Figure 84: Signal du courant (commande et courant injecté).....	112
Figure 85: Signal de la tension observé (T _{anode} : 65°C, P _{atm} , débit anode et cathode : 0.9 l/min)	112
Figure 86: Décomposition de l'instabilité observée sur le signal de la tension	113
Figure 87: Courbe de polarisation expérimentale (pour T=70°C, Débit anode/cathode=0.9l/min)	114
Figure 88: Observation de la dépendance de la tension à la température à l'OCV	115
Figure 89: Impact de la température sur les courbes de polarisations (à pression atmosphérique et débit anodique et cathodique à 0.9 l/min), observation du décalage de la tension à l'OCV (a).....	115
Figure 90: Courbe montrant les pertes irréversibles en tension en l'espace de six mois d'expérimentation (T=50°C, P _{atm})	116
Figure 91: Méthode de caractérisation de l'instabilité présente dans le signal de la tension. La courbe (a) correspond au signal de tension obtenu après la variation de courant par paliers de 0.1A. Le graphique (b) représente un fragment du signal de la tension contenant l'instabilité, sur lequel est superposée la courbe de tendance à celle-ci. La courbe (c) est la résultante à la dérivée de la courbe de tendance y, où epsilon est la valeur choisie pour la fin de l'instabilité.	117
Figure 92: Évolution de l'instabilité en fonction du temps en prenant en compte la dégradation de la tension (Σ), en prenant en compte uniquement l'instabilité (Φ)	119
Figure 93: Signal de la tension avec changement d'intensité par palier avec une AME en fin de vie (mai 2019) après changement de l'AME (juin 2019) (T=70°C, P _{atm})	120
Figure 94: Comparaison des courbes de polarisations de l'AME en fin de vie et de la nouvelle AME	121
Figure 95 : Comparaison visuelle entre l'ancienne et la nouvelle AME.....	122
Figure 96: Couche catalytique côté cathode et clichés pris au microscope numérique.....	123

Figure 97: Couche catalytique côté anode et clichés pris au microscope numérique	123
Figure 98: Comparaison des électrodes anodique et cathodique entre une vieille MEA (colonne de gauche) et une nouvelle MEA (colonne de droite).....	124
Figure 99: Banc d'essai pour PEMWE (Laboratoire EnergyLab/LE ² P).....	125
Figure 100: Circuit principal de gestion fluide du banc d'essai.....	126
Figure 101: Courbe d'activation à 2.5V: évolution du courant jusqu'à activation (T=70°C, P=1 atm) 127	
Figure 102: Signal du courant imposé à la PEMWE.....	127
Figure 103: Signal de la tension à 70°C, Patm.....	128
Figure 104: Dépendance de la tension par rapport à la température	129
Figure 105: (a) Variation du débit cathodique (débit anodique constant à 0.08L.min ⁻¹), (b) Variation du débit anodique (débit cathodique constant à 0.08L.min ⁻¹) (T=30°C ; P=1 atm) (topologie matrice)...	130
Figure 106: Régimes bulleux pour l'écoulement d'un fluide diphasique.....	131
Figure 107: Effet de la température sur les effets du bouchonnement. (a) Variation du débit cathodique (débit anodique constant à 0.08L.min ⁻¹), (b) Variation du débit anodique (débit cathodique constant à 0.08L.min ⁻¹) (T=70°C; P=1 atm) (topologie matrice).....	132
Figure 108: Comparaison des courbes de polarisation entre la topologie matricielle et la topologie grille (T=70°C, débit anodique=0.05 L/min, débit cathodique = 0.08 L/min, P anode=1 bar, P cathode =2 bars). En (c) est représenté l'écart de tension ΔU située entre les courbes de polarisation de la topologie matricielle et de la topologie grille.....	133
Figure 109: Influence du débit anodique sur la courbe de polarisation de la topologie matricielle (T=35°C, P anode=1 bar, P cathode =2 bars).....	134
Figure 110: Représentation de l'écart de tension ΔU pour différents débits par rapport à la courbe de polarisation possédant un débit de 0.15 L/min (topologie matricielle). Les cercles rouges représentent la valeur maximale de l'écart pour chacune des courbes.	135
Figure 111: Influence du débit anodique sur la courbe de polarisation de la topologie grille (T=35°C, P anode=1 bar, P cathode =2 bars, Q _{cath} =0.15L/min).....	136
Figure 112: Représentation de l'écart de tension ΔU pour différents débits par rapport à la courbe de polarisation possédant un débit de 0.05 L/min (topologie grille).....	136
Figure 113: Comparaison des courbes de polarisation des deux topologies étudiées (Matrice (M) et Grille (G)) à haut et à bas débit anodique (T=35°C, P anode=1 bar, P cathode =2 bars, Q _{cath} =0.15L/min).	137
Figure 114: Illustration de la bulle non coalescée (à gauche) et coalescée (à droite) pour la topologie matricielle.....	138
Figure 115: Illustration de l'hypothèse de l'emprisonnement de la bulle et de l'irrigation de la LGDL pour la topologie grille. (La photo en noir et blanc représente une bulle coincée dans un cluster sur une cellule transparente)	138
Figure 116: Représentation de Fresnel des caractéristiques de tracé des SIE	145

Figure 117: Figure explicative de la méthode d'obtention des signaux d'EIS pour un point de fonctionnement de 2.5 volts	146
Figure 118: Exemple de diagramme de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b et c) de la PEMWE.	148
Figure 119: Exemple d'un graphique de Nyquist d'un spectre d'impédance électrochimique (en rouge) accompagné de ses résistances et arcs caractéristiques. (U : 2V, T : 30°C, Débit anodique : 0.05 l/min, débit cathodique : 0.15 l/min, Panode : 1 bar, P cathode : 2 bars)	149
Figure 120: Modèle électrique équivalent simple d'une cellule PEMWE.....	150
Figure 121: Schéma du cheminement du protocole expérimental	151
Figure 122: Courbe de polarisation de la cellule PEMWE à P anode=1 bar, P cathode =2 bars, T=35°C, débit anode=0.05L/min et débit cathode=0.15 L/min. Les différentes zones correspondent aux différents régimes de fonctionnement, (A) pour les basses densités de courant, (B) pour les moyennes densités de courant et (C) pour les hautes densités de courant.	152
Figure 123: Évolution de la résistance ohmique et de la résistance totale en fonction de la tension (en bas), et la courbe de polarisation correspondante (en haut). Les différents points sur les graphiques représentent les points de fonctionnements en tension sélectionnés pour la réalisation de SIE. Certains axes ont été mis à échelles logarithmiques pour une meilleure observation.	153
Figure 124: Cartographie des spectres d'impédance de la topologie « grille » en fonction de la tension de fonctionnement pour un débit anodique de 0.05L/min (P anode=1 bar, P cathode =2 bars, T=35°C, débit cathode=0.15 L/min)	154
Figure 125: Évolution des SIE et de R_{Ω} pour les basses densités de courant.....	155
Figure 126: Évolution des SIE et de R_{Ω} pour les moyennes densités de courant.	156
Figure 127: Évolution des SIE et de R_{Ω} pour les hautes densités de courant.....	157
Figure 128: Évolution de la conductivité protonique en fonction de la teneur en eau selon le modèle de Neubrand [129].....	158
Figure 129: Correspondance entre le SIE et son circuit électrique équivalent.....	159
Figure 130: Représentation schématique d'une résistance et une analogie hydraulique, accompagnées des expressions basées sur la Loi d'Ohm (Loi de Poiseuille concernant l'analogie hydraulique).....	160
Figure 131: Représentation schématique d'un condensateur et d'une analogie hydraulique.	161
Figure 132: Impact de la variation des paramètres P et n du CPE sur la phase (a), le module (b) et l'impédance (c). En (d) est représentée la différence symbolique entre le CPE et un condensateur C.	161
Figure 133: Schéma électrique simplifié de la PEMWE modélisant la résistance ohmique, les pertes par transfert de charges et les pertes par transferts de matière	163
Figure 134: Erreurs relatives en pourcentage des paramètres estimés	164
Figure 135: SIE expérimentales et estimées en basse, moyenne et haute densité de courant.	165
Figure 136: Évolution de la résistance ohmique estimée en fonction de la tension.	165

Figure 137: Évolution des paramètres estimés concernant le transfert de masse pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.05 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).....	166
Figure 138: Illustration des hypothèses faites pour l'interprétation des paramètres P_{tm} et n_{tm} et analogie hydraulique.....	167
Figure 139: Évolution des paramètres estimés concernant le transfert de charge pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.05 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).....	168
Figure 140: Schéma expliquant l'hypothèse du lien entre l'augmentation de la résistance de transfert de charges et celle du transfert de masses.	169
Figure 141 : Évolution des paramètres R_{tc} , P_{tc} et n_{tc} en fonction de la tension, découpage en fonction du comportement des courbes pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.15 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).....	170
Figure 142: Schéma du comportement de la surface catalytique, lien entre le transfert de charge et le transfert de masse. (Les histogrammes présentés sont basés sur les valeurs de R_{tm} , P_{tm} , n_{tm} , R_{tc} , P_{tc} et n_{tc} , mais restent approximatifs).....	171
Figure 143: Topologie de PEMWE transparente, possédant une fenêtre d'observation à l'anode.	174
Figure 144: Comparaison de l'évolution des paramètres estimés concernant le transfert de masse entre la PEMWE avec la première topologie grille et la PEMWE transparente.	174
Figure 145: Visualisation de la génération de bulle d'oxygène à l'anode (mis en évidence en orange) sur plusieurs points de fonctionnement en tension avec un débit de 0.05L/min à l'anode, et de 0.15L/min à la cathode. Le détournement a été fait manuellement en prenant comme référence le cliché à l'OCV (sans bulles d'oxygène).....	175
Figure 146: Quantité moyenne approximative de bulles par unité de surface active, pour les bulles d'un diamètre inférieur à 0.4mm et pour les bulles d'un diamètre supérieur à 0.4mm. (Les bulles ont été comptées manuellement en comparant avec un cliché sans la présence de bulles d'oxygène à l'OCV et mesurées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image).	176
Figure 147: Distribution des diamètres des bulles par rapport à la tension et aux nombres moyens de bulles par unité de surface pour la topologie transparente.	176
Figure 148: Évolution des paramètres R_{tm} , P_{tm} et n_{tm} en fonction de la tension, découpage en fonction du comportement des courbes pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.15 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).....	177
Figure 149: Vue schématique de coupe, début de l'électrolyse (basses densités de courant).....	179
Figure 150: Schématisation du régime de bulles non coalescées	180
Figure 151 : Schématisation du régime de bulles coalescées	181
Figure 152: Processus et impact de la coalescence	181
Figure 153: Influence du débit sur la résistance ohmique en basses densités de courant en topologie grille.	182

Figure 154: Influence du débit sur la résistance ohmique en moyennes et hautes densités de courant.	183
Figure 155: Impact du débit sur les différents paramètres concernant le transfert de charge (R_{ct} , P_{ct} , n_{ct}).	184
Figure 156 : Impact du débit anodique de la topologie grille sur les différents paramètres concernant le transfert de masse.	185
Figure 157: Tracé de la résistance ohmique et totale, ainsi que de différents paramètres du transfert de charge et de masse pour la topologie du type grille, du type matrice et la topologie transparente (Figure 143).	187
Figure 158: Courbes de polarisations expérimentales et modélisation semi-empirique, pour un débit anodique de 0.05 L/min, 0.09 L/min et 0.15 L/min.	189
Figure 159: Boucle inductive basses fréquences sur les spectres d'impédance, et la représentation de leurs modules et de leurs phases.	191
Figure 160: Comparaison des boucles basses fréquences des spectres d'impédance électrochimique, pour plusieurs débits (a) et pour plusieurs tensions (b) (pour la comparaison, les boucles ont été ramenées à l'origine du repère).	191

Table des abréviations

Chapitre I

CNTP : Condition Normale de Températures et de Pressions

Partie énergie solaire

c : Célérité de la lumière ($2,998.10^8 m. s^{-1}$)

D : Disque correspondant à l'image projeté de la Terre sur un plan tangent à elle même

E_{Soleil} : Energie libérée par le Soleil [J]

$P_{reçu\ par\ la\ Terre}$: Puissance de rayonnement solaire incident moyen [$W. m^{-2}$]

R_{Sp1} : Rayon de la sphère Sp1 (1 ua)

R_{Terre} : Rayon de la Terre [m]

$Surface_{Sp1}$: Surface de la sphère Sp1 [m^2]

S_{Terre} : Surface de la Terre [m^2]

Sd : Surface du disque D [m^2]

m_{e^+} : Masse d'un positron [u] (unité de masse atomique)

m_{1H} : Masse d'un atome d'hydrogène [u]

m_{4He} : Masse d'un atome d'hélium [u]

1H : Hydrogène (atome)

2H : Deutérium (atome)

3He : Hélium 3 (isotope stable de l'hélium (4He))

W^+ : Boson W(+)

ΔE : Energie libérée par la fusion de 4 atomes d'hydrogène

Δm : Défaut de masse produit lors de la fusion

ν : Neutrino

e^+ : Positron

γ : Rayon gamma

Φ_{Sp1} : Flux d'énergie reçu par la Terre [$W. m^{-2}$] (Constante solaire)

Φ_{Terre} : Flux solaire incident moyen [$W. m^{-2}$]
($\Phi_{Terre} = P_{reçu\ par\ la\ Terre}$)

Partie panneaux photovoltaïques

D : Diode

DC : *Direct Curent* (Courant continu)

E_1 : Tension d'entrée du convertisseur électrique

E_2 : Tension de sortie du convertisseur électrique

E_{gap} : Energie de gap (≈ 1 eV pour le silicium)

E_{ph} : Energie du photon [J]

h : Constante de Planck
($6,626.10^{-34} m^2. kg. s^{-1}$)

I : Courant [A]

I_0 : Courant de saturation inverse de la diode D [A]	R_s : Résistance série [Ω]
I_{0ref} : Courant de court-circuit dans les STC ($1000 W \cdot m^{-2}$ à $25^\circ C$) [A]	R_{sh} : Résistance Shunt [Ω]
I_{cc} : Courant de court-circuit [A]	T : Température de la cellule photovoltaïque [K]
I_d : Courant traversant la diode [A]	T_{ref} : Température de référence ($25^\circ C$ soit $298,15 K$) [K]
I_{ph} : Photocourant [A]	U : Tension [V]
I_{pv} : Courant de sortie d'une cellule photovoltaïque [A]	V_{pv} : Tension de sortie d'une cellule photovoltaïque [V]
I_{sh} : Courant circulant dans la résistance Shunt [A]	V_{th} : Tension thermique [V]
K : Interrupteur commandé	V_d : Tension aux bornes de la diode D [V]
K_B : Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)	W_g : Travail d'extraction [J]
L : Inductance	α : Rapport cyclique de l'interrupteur
MPPT : <i>Maximum Power Point Tracking</i>	η : Facteur d'idéalité de la jonction (cas idéal : $\eta = 1$)
MOSFET : Transistor à effet de champ à grille isolée (<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i>)	ν : Fréquence de l'onde monochromatique [Hz]
$N_{cellule}$: Nombre de cellule composant le panneau photovoltaïque	$\Psi_{incident}$: Irradiance arrivant sur la cellule photovoltaïque [$W \cdot m^{-2}$]
PV : Photovoltaïque (Panneau photovoltaïque suivant le contexte)	$\Psi_{référence}$: Irradiance de référence ($1000 W \cdot m^{-2}$)
PWM : Régulateur à modulation de largeur d'impulsions (<i>Pulse Width Modulation</i>)	<u>Partie vecteur hydrogène</u>
q : Charge électrique ($1,602 \cdot 10^{-19} C$)	CO : Monoxyde de carbone
	n : Quantité de matière [mol]
	P : Pression du gaz [Pa]

R: Constante des gaz parfaits (8,314 SI)

T: Température du gaz [K]

V: Volume du gaz [m^3]

Chapitre II

Partie pile à combustible réversible

H₂O : Eau

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

H₃O⁺ : Ion oxonium

O₂ : Dioxygène

H⁺ : Ion hydrogène (proton)

H₂ : Dihydrogène (hydrogène moléculaire)

Pt : Platine

e⁻ : Electron

Ads : Adsorbé

AME: Assemblage Membrane Electrodes

DRFC: Pile à combustible à compartiments discrète (*Discrete Regenerative Fuel Cell*)

GDL : Couche de diffusion des gaz (*Gas Diffusion Layer*)

PAC : Pile A Combustible

PAC-R : Pile A Combustible Réversible

PEMFC : Pile à combustible à membrane échangeuse de proton

PEMFC-R: Pile à combustible à membrane échangeuse de proton réversible

PEMWE : Electrolyseur à membrane échangeuse de proton

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

URFC: Pile à combustible à compartiment unifié (*Unitized Regenerative Fuel Cell*)

ZA : Zone active

Partie calculs thermodynamique

a_n : Activité du composé n

E^{0th} : Potentiel standard réversible

Eth : Potentiel thermodynamique

F : Constante de Faraday (96 485,3329 C/mol)

H : Enthalpie

H_n : Enthalpie à l'état n

HHV : (*Higher Heating Value*) Pouvoir calorifique supérieure

LHV : (*Lower Heating Value*) Pouvoir calorifique inférieure

I (ou i) : Courant [A]

i_l : Courant limite [A]

J (ou j) : Densité de courant [A/cm²]

j₀ : Densité de courant d'échange [A/cm²]

k_n : Coefficient stœchiométrique du réactif n

l : Epaisseur de la membrane

LGDL : Couche de diffusion des liquides et gaz (*Liquid Gas Diffusion Layer*)

OCV (ou E_{OCV}): Tension à circuit ouvert (à 0 A)

P : Pression

P_0 : Pression standard

p_i : Pression partielle du composé i

PTL : Couche poreuse (*Porous Transport Layer*)

Q : Chaleur

R : Constante des gaz parfaits (8,3145 J mol⁻¹ K⁻¹)

R_n : Résistance de l'élément n

S : Entropie

T : Température [K]

U_n *Syst* : Énergie interne du système à l'état n

W : Travail

W_e : Travail électrique

w_n : Coefficient stœchiométrique du produit n

z : Nombre de charge d'échange

α : Coefficient de transfert de charge

ΔG : Énergie libre de Gibbs

$\Delta_f H^0_f$: Enthalpie standard de formation de l'élément chimique f

ΔH *Syst* : Variation de l'enthalpie du système

ΔU *Syst* : Variation d'énergie interne du système

λ (ou λ_{eau}) : Teneur en eau

η : Polarisation

$\eta_{activation}$: Polarisation d'activation

$\eta_{concentration}$: Polarisation de concentration

η_{ohm} : Polarisation ohmique

σ_{H^+} : Conductivité protonique

Chapitre III

(G) : Topologie « grille » de la PEMWE

(M) : Topologie « matrice » de la PEMWE

(T) : Topologie « transparente » de la PEMWE

C1 : Conductimètre du circuit anodique

C2 : Conductimètre du circuit cathodique

Cd11 : Unité de déionisation du circuit anodique

Cd12 : Unité de déionisation du circuit cathodique

D1 : Débitmètre du circuit anodique

D2 : Débitmètre du circuit cathodique

EIS (SIE) : Spectre d'Impédance Electrochimique

IHM : Interface Homme Machine

IN1 : Entrée anodique de la PEMWE

IN2 : Entrée cathodique de la PEMWE

OUT1 : Sortie anodique de la PEMWE

OUT2 : Sortie cathodique de la PEMWE

P2 : Pompe de circulation anodique

PID : Module d'asservissement
(*Proportionnelle, Intégrale, Dérivée*)

RS1 : Reservoir d'eau du circuit anodique

RS2 : Reservoir d'eau du circuit cathodique

Schauf1 : ballon de chauffe à température régulée du circuit anodique

Schauf2 : ballon de chauffe à température régulée du circuit cathodique

t_ε : Temps final de l'instabilité

ε : Valeur arbitraire de la pente définissant le critère de fin d'instabilité.

Φ : Descripteur de l'instabilité seule

Σ : Descripteur de l'instabilité et de la dégradation de la tension.

Chapitre IV

$|Z|$: Module de l'impédance

AC : *Alternating current*

A_m : Surface catalytique

C : Capacité

CPE (ou Cpe) : *Constant Phase Element*

FRA : *Frequency Response Analyzer*

Im(Z) : Partie Imaginaire de l'impédance

I_o : Amplitude de la réponse du système perturbé

$I_{S_{out}}$: Réponse du système soumis à la perturbation

n : Composante du CPE

ntc : Paramètre n du transfert de charge

ntm : Paramètre n du transfert de masse

P : Composante du CPE

Ptc : Paramètre P du transfert de charge

Ptm : Paramètre P du transfert de masse

R : Résistance

Raa : Résistance d'activation anodique

Rac : Résistance d'activation cathodique

Rbi : Résistance de la boucle inductive

Re(Z) : Partie réelle de l'impédance

Rm : Résistance membranaire

Rtc (ou Rct) : Résistance de transfert de charge

Rtot : Résistance totale

Rtm : Résistance de transfert de masse

R_Ω (ou Rohm) : Résistance ohmique

t : Temps

T_m : Température de la membrane

Vp : Amplitude du signal de la perturbation injectée

Vsi : Valeur de la tension de la perturbation

Vth : Tension thermique

Z : Impédance [Ω]

Zc : Impédance capacitive

Z_{EQ} : Impédance du circuit électrique
équivalent

Z_L : Impédance inductive

Z_R : Impédance résistive

Z_x : Abscisse du module de l'impédance Z

Z_y : Ordonnée du module de l'impédance Z

ϵ_m : Epaisseur de la membrane

λ_m : Teneur en eau de la membrane (λ)

φ : Phase de Z

ω : Pulsation (rad/s)

CHAPITRE I
INTRODUCTION GÉNÉRALE

Table des matières

I.1.	INTRODUCTION	3
I.1.1	SITUATION ENERGETIQUE GLOBALE.....	3
I.1.2	ÉNERGIE MONDIALE DISPONIBLE	4
I.1.3	BILAN ENERGETIQUE LOCAL : LA REUNION, UN LABORATOIRE DES ENR	5
I.2.	CHAINE ENERGETIQUE.....	7
I.2.1	INTRODUCTION	7
I.2.2	EXEMPLE DE SYSTEME ENERGETIQUE	7
I.2.3	ÉNERGIE SOLAIRE : SOURCE D'ENERGIE ILLIMITEE	10
I.2.3.1	<i>Introduction :</i>	10
I.2.3.2	<i>Énergie reçue par la Terre produite par le Soleil</i>	11
I.2.3.3	<i>Variation de l'énergie solaire</i>	13
I.2.3.4	<i>Énergie reçue sur le sol terrestre</i>	15
I.2.3.5	<i>Conclusion</i>	17
I.2.4	ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE : TECHNOLOGIE DE L'ENERGIE SOLAIRE	18
I.2.4.1	<i>Histoire</i>	18
I.2.4.2	<i>Fonctionnement</i>	18
I.2.4.3	<i>Propriété du silicium</i>	19
I.2.4.4	<i>Technologies des cellules photovoltaïques</i>	21
I.2.4.5	<i>Caractéristiques et modélisation</i>	22
I.2.4.6	<i>Détermination des caractéristiques théoriques :</i>	23
I.2.4.7	<i>Conclusion</i>	25
I.3.	VECTEUR HYDROGENE ET METHODES DE STOCKAGE.....	26
I.3.1	DEFINITION	26
I.3.2	HISTORIQUE	28
I.3.3	PRODUCTION	28
I.3.3.1	<i>La gazéification du charbon</i>	28
I.3.3.2	<i>Le vaporeformage du gaz naturel</i>	29
I.3.3.3	<i>Décomposition de l'eau</i>	29
I.4.	STOCKAGE DE L'ENERGIE.....	30
I.4.1	INTRODUCTION	30
I.4.2	STOCKAGE DIRECT DE L'ELECTRICITE.....	31
I.4.2.1	<i>Super capacité et matériaux supraconducteurs</i>	31
I.4.3	STOCKAGE INDIRECT DE L'ELECTRICITE	31
I.4.3.1	<i>Stockage de l'énergie sous forme chimique : stockage de l'hydrogène</i>	33
I.4.3.2	<i>Utilisation de l'hydrogène</i>	38
I.5.	CONCLUSION	43

I.1. Introduction

Situation énergétique



I.1.1 Situation énergétique globale

La Terre compte près de 6,9 milliards de personnes, avec environ 200 000 habitants de plus par jour [1]. Les besoins énergétiques de la planète sont en constante augmentation. Ils demandent beaucoup de ressources pour satisfaire les besoins quotidiens de la population. En effet, chaque jour ce sont ces 6,9 milliards d'êtres humains qui ont recours à différentes formes d'énergie pour diverses raisons dont les principales sont se nourrir, se chauffer et se déplacer. Une estimation montre que la population mondiale comptera 9 milliards de personnes aux environs de 2050 [2]. Il en résulte que l'augmentation de la population fait que le besoin énergétique de la planète est de plus en plus élevé.

La crise pétrolière survenue en 1973 a permis une prise de conscience sur le fait que les ressources fossiles n'étaient pas une source illimitée d'énergie [3]. Les énergies fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz naturel et le nucléaire fournissent plus de 80% de l'énergie utilisée sur la planète [4]. Il en résulte donc quatre principaux phénomènes: l'épuisement des ressources fossiles, une fragilisation de l'économie, une augmentation de la consommation mondiale en énergie et un dérèglement climatique de grande ampleur.

Il est alors essentiel d'étudier le problème et de recourir à de nouvelles méthodes pour diviser ces facteurs néfastes. La recherche de nouveaux types d'énergies est donc nécessaire, des ressources illimitées et propres que l'on pourrait substituer aux ressources fossiles. Ainsi, pouvoir subvenir aux besoins journaliers de la population, sans pour autant nuire à la santé de la Terre. En effet, le taux de gaz à effet de serre ne cesse d'augmenter. Voici un aperçu de la hausse inquiétante du taux de CO₂ rejeté par l'homme et de l'accumulation de ce gaz dans notre atmosphère (Figure 1).

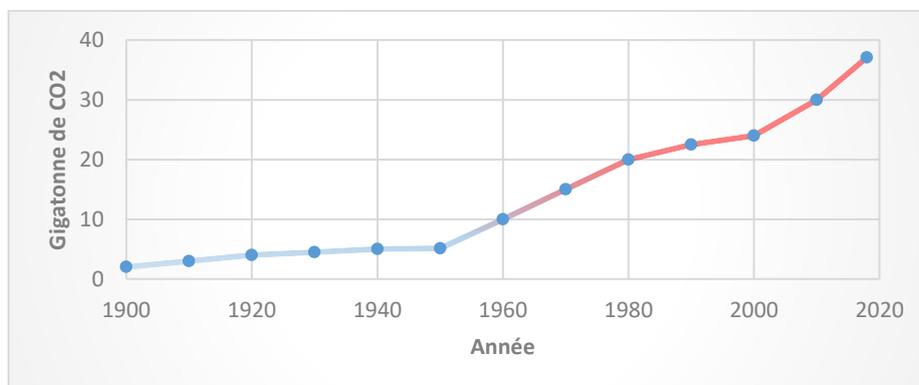


Figure 1: Évolution des émissions mondiales de CO₂ [5]

I.1.2 Énergie mondiale disponible

Toutes ces conjectures nous mettent face à un désastre écologique inévitable. C'est alors qu'un défi se dresse à nous: contrer le scénario catastrophe planétaire annoncé pour le futur de notre civilisation. Alors que beaucoup de gens restent pessimistes sur la capacité de l'homme à résoudre ce problème, d'autres croient aux avancées technologiques et aux compétences scientifiques qui se construisent de jour en jour. Actuellement, nous sommes très dépendants des combustibles fossiles, et nous devons y remédier. Or, nous en avons encore cruellement besoin, car les énergies alternatives ne sont pas prêtes pour le remplacer massivement. La Figure 2 nous donne une idée des quantités restantes en énergies fossiles en 2017:

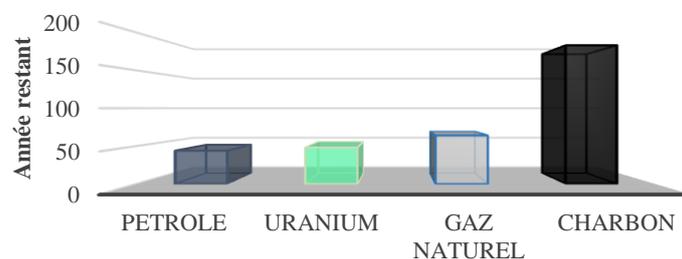


Figure 2: Estimation des ressources d'énergies fossiles mondiales restantes (BP Statistical Review of World Energy [6])

Actuellement en recherche d'énergies de substitutions, les scientifiques travaillent actuellement sur des projets d'énergies renouvelables (EnR), et espèrent ainsi trouver une solution à ce problème, qui devient de plus en plus conséquent chaque jour. Leurs principaux objectifs en recherche sont les suivants:

- Trouver une nouvelle source d'énergie, ou apporter des améliorations aux technologies de l'énergie déjà existantes (fusion nucléaire, biocarburant...).
- Trouver une source d'énergie qui soit illimitée et accessible. Bien que l'énergie solaire soit une source d'énergie illimitée et accessible, elle reste difficile à contrôler à cause de son intermittence due aux aspects climatiques. L'accessibilité n'est pas qu'une question de disponibilité de l'énergie, elle doit être peu coûteuse afin de correspondre aux attentes économiques du marché.
- Remplacer des énergies polluantes par des énergies "propres" (la limitation de la production de pollution est devenue une priorité).
- Trouver des moyens de stockage d'énergie plus efficaces et moins volumineux (le rapport entre la capacité de stockage et le poids des batteries actuelles s'améliore, mais reste insuffisant). Une solution envisagée alors est le stockage de l'énergie sous forme chimique (Stockage de l'hydrogène produit par un électrolyseur).

I.1.3 Bilan énergétique local : La Réunion, un laboratoire des EnR

À La Réunion, nous disposons d'un réseau électrique de petite envergure et fragile. Isolé, le réseau de l'île ne bénéficie pas d'interconnexion à un réseau électrique continental. Notre île n'a pas d'autre alternative que de produire sur place sa propre électricité à partir de ses ressources locales. Elle s'appuie sur un mix électrique marqué par de grandes capacités hydroélectriques et aussi par une exploitation de la bagasse importante. La production d'électricité de l'île s'appuie sur une importante partie d'énergies renouvelables (environ 36% d'EnR en 2018: l'énergie électrique provenant de l'hydraulique et de la bagasse représente à elle seule 1/3 des besoins énergétiques de l'île).

Les caractéristiques géologiques et géographiques font le bon développement de ces deux types de productions. En effet, La Réunion possède un assez fort relief et une forte pluviométrie favorisant l'hydraulique et la bagasse provenant des champs de canne à sucre.

Notre réseau est encore bien trop dépendant des énergies fossiles, même si la substitution de ces formes de sources d'énergie par celles qui sont renouvelables constitue l'orientation stratégique adoptée en matière de choix technologique. L'importation des produits pétroliers à La Réunion est tout d'abord destinée aux moyens de locomotion et à produire de l'électricité. Celui-ci est aussi destiné à alimenter le domaine industriel et agricole. D'après un rapport de l'Observatoire de l'Énergie de La Réunion, le taux de dépendance de l'île en ressources fossiles importées est passé de 84,7% en 2000 à 87,2% en 2018 [7].

Bien que production électrique de source renouvelable soit en augmentation sur l'île (de 32% en 2017 à 36% en 2018 selon l'OER (Figure 3)), elle ne peut pas combler totalement la consommation réunionnaise.

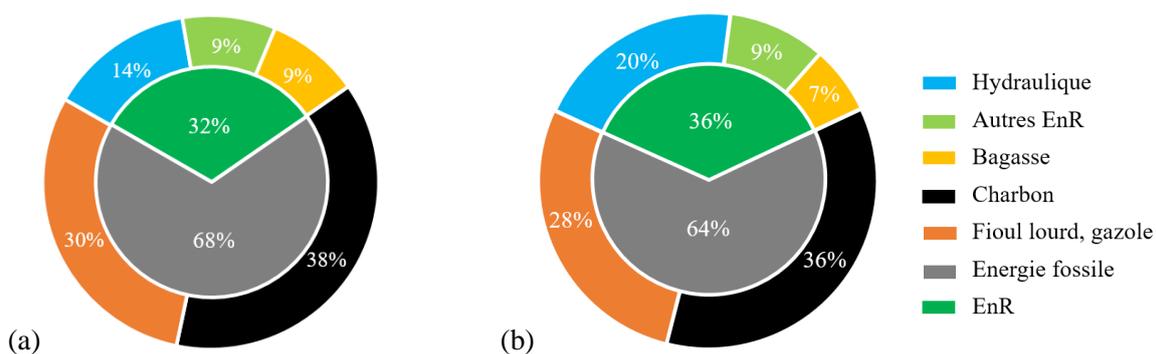


Figure 3: Répartition du mix énergétique pour la production électrique de l'Île de La Réunion en 2017 (a) et en 2018 (b) selon le bilan énergétique d'Horizon Réunion et de l'OER [7]

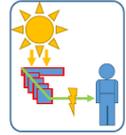
Afin de pallier ce problème, des dispositifs ont été mis en place pour faciliter l'intégration de la part des EnR sur le territoire. La loi vise à atteindre d'ici 2030, 100% de consommation réunionnaise provenant des énergies renouvelables [8]. En effet, l'île détient des atouts considérables pour le développement des

EnR: son relief, qui est un bon attribut concernant les énergies provenant des réserves hydrauliques, un bon ensoleillement global et son statut d'île relèvent le fait que l'énergie provenant de la mer à un grand intérêt. Ce projet a pour objectif de suivre plusieurs axes de développement: augmenter le développement des EnR, développer un système d'aide pour les énergies renouvelables spécialement pour les DOM (en cas de dommage causé par un cyclone sur des dispositifs photovoltaïques par exemple), intensifier les efforts en ce qui concerne la maîtrise de la demande en énergie (MDE) [8], mettre en œuvre des techniques de gestion de l'électricité et d'économie pour permettre la réduction des pertes sur le réseau, valoriser les "négawatts" (le négawatt quantifie une puissance « en moins », c'est-à-dire la puissance économisée par un changement de technologie ou de comportement), l'élaboration d'un tarif d'autoconsommation pour les énergies photovoltaïques et éoliennes ayant un système de stockage de l'énergie. Pouvoir injecter plus de 30% d'énergie renouvelable intermittente, passant outre les arrêts techniques pour ainsi développer et mieux définir les moyens de stockage de l'énergie [9].

Tous ces arguments font de l'île de La Réunion une localisation de choix pour le développement et la mise en place de nouvelles technologies de l'énergie. L'intégration du vecteur hydrogène semble être une solution intéressante, surtout s'il est couplé avec d'autres systèmes d'EnR comme le solaire. Il est possible alors d'imaginer un système hybride où l'énergie électrique issue de panneaux solaires pourrait être convertie en hydrogène via un électrolyseur pour faciliter le stockage celle-ci (stockage dans des bouteilles). Cette énergie chimique pourrait être reconvertie en temps voulu en énergie électrique via une pile à combustible, par exemple lorsque la ressource solaire n'est pas disponible.

I.2. Chaîne énergétique

De la source à la consommation



I.2.1 Introduction

Comme énoncé dans la partie 1, il devient indispensable d’imaginer et de concevoir de nouveaux moyens de production d’énergie. Cette production doit respecter plusieurs aspects pour fournir une énergie ayant un impact carbone minimal tout en restant le moins onéreuse possible. Une solution retenue est d’obtenir une chaîne d’énergie ayant la capacité de produire de l’électricité à partir du Soleil, source inépuisable et renouvelable. Le terme « chaîne » est relatif ici à une combinaison de plusieurs systèmes de conversion d’énergie et de stockage, adaptant l’énergie source à la consommation tout en prenant en compte l’aspect temporel.

I.2.2 Exemple de système énergétique

Un exemple de notre chaîne énergétique est donné à la Figure 2. Celui décrit ici est un système composé de trois sous chaînes : électrique, chimique et thermique. Elle se compose, dans cet exemple de panneaux photovoltaïques, permettant d’avoir une source d’électricité à partir de la conversion du rayonnement solaire, avec en série un système de régulation permettant de soutirer le maximum de puissance des capteurs solaires. Des disjoncteurs sont présents dans la chaîne, afin de prévenir d’éventuelles surcharges électriques, protégeant ainsi les différents sous-systèmes. Une partie de la chaîne est composée d’un électrolyseur PEM (PEMWE) pour la conversion de l’énergie électrique en énergie chimique (hydrogène) et d’une pile à combustible PEM (PEMFC) pour la reconversion de l’hydrogène en électricité. La PEMFC et la PEMWE sont accompagnées de leurs systèmes de conditionnement qui sert, entre autres, à la régulation de la pression et de la température, et de leurs modules d’alimentation en eau et de stockage d’eau pure, d’hydrogène et d’oxygène. En fin de chaîne se trouve la charge (le consommateur d’énergie) dont la consommation varie suivant les besoins.

Un sélecteur intelligent va permettre de décider de la répartition du courant électrique issu des panneaux solaires en fonction de plusieurs cas de figure. Le premier cas survient lorsque l’énergie solaire produite n’est pas complètement consommée par la charge. Il se produit alors un surplus d’énergie électrique provenant des panneaux solaires. Cet excédent d’énergie va être adapté à travers un convertisseur et va servir à alimenter un électrolyseur PEM (PEMWE). La PEMWE va alors convertir le surplus d’énergie électrique en énergie chimique (hydrogène) pour la stocker dans des bouteilles, qui serviront à alimenter une pile à combustible. Si les bouteilles d’hydrogène en sortie de l’électrolyseur sont pleines, l’énergie électrique solaire est basculée sur le réseau électrique ou sur la charge, en ayant subi une conversion en courant alternatif au préalable.

Un deuxième cas apparaît lorsque la ressource solaire est insuffisante pour alimenter la charge (la nuit par exemple). L'énergie va alors être puisée dans des batteries contenant l'énergie issue de la production électrique de la pile à combustible. Cette énergie correspond à l'accumulation du surplus d'énergie solaire vu dans le premier cas de figure. Si l'énergie issue de la pile à combustible reste insuffisante, l'énergie nécessaire sera consommée sur le réseau électrique.

Ce système est une des configurations possibles pour générer du courant électrique à partir de sources renouvelables. Dans tout le procédé, l'énergie ne prendra pas nécessairement la même forme, et va varier suivant la nature de la conversion de celle-ci. Lors de l'analyse de la chaîne énergétique intégrant l'électrolyseur PEM, chaque élément est décrit, du début de la chaîne jusqu'à la fin. La description de chaque sous-partie de la chaîne énergétique sera effectuée pour mieux décrire la globalité d'un système électrolyseur PEM pouvant être couplé à une Pile À Combustible (PAC) et à un système photovoltaïque.

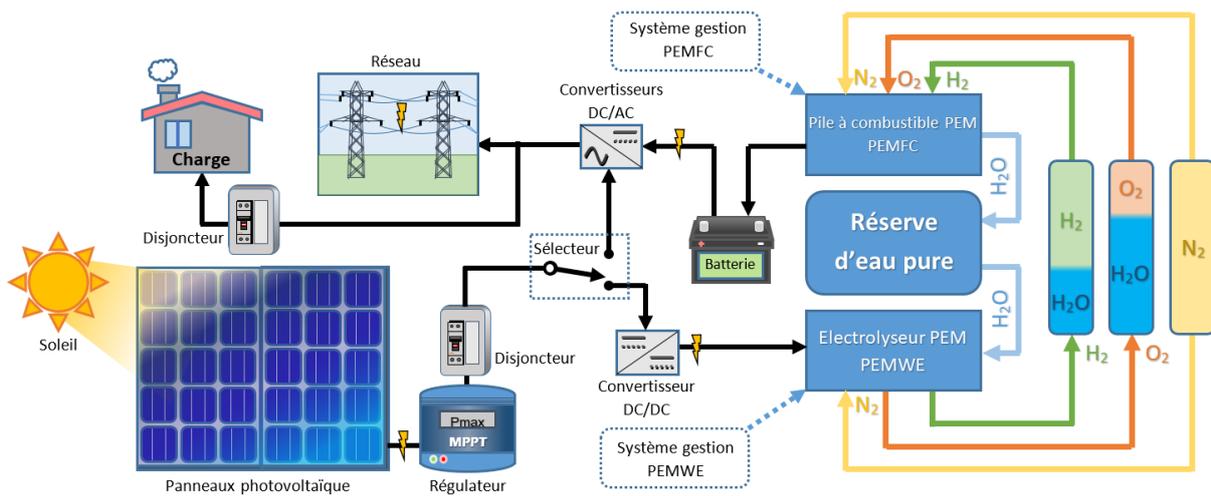


Figure 2: Schéma d'un exemple de dispositif hybride simplifié PV - PEMWE – PEMFC [10] [11] [12]

L'objectif de ce travail sera d'apporter une contribution à l'amélioration de ce type de chaîne, et de pouvoir obtenir indirectement l'augmentation du rendement global de la chaîne énergétique. En effet, la finalité des travaux apportés se concentre sur les électrolyseurs PEM. L'apport d'éléments justifiant l'importance de l'électrolyseur PEM dans ce genre de système global est à mon sens nécessaire pour justifier l'apport d'une plus-value sur les performances de la chaîne de conversion d'énergie.

Afin de rendre l'énergie produite par le système entièrement renouvelable, il est nécessaire que toutes les sources d'énergie apportée à la chaîne d'énergie proviennent de sources renouvelables. L'utilisation d'autres sources d'énergie aurait pu être faite (énergie éolienne, énergie des mers, etc.), mais le choix s'est porté ici sur la production d'hydrogène à travers un électrolyseur via une énergie issue des panneaux photovoltaïques. En effet, sur l'île de La Réunion, le gisement solaire est conséquent

[13]. Bien que le solaire soit une énergie intermittente, nous disposons d'une des meilleures ressources de France.

La Figure 3 montre la chaîne d'énergie concernant un système de conversion d'énergie complet. Le but est de montrer comment est convertie l'énergie à chaque étape de la chaîne, de la production d'énergie solaire jusqu'à la consommation de l'énergie en fin de chaîne.

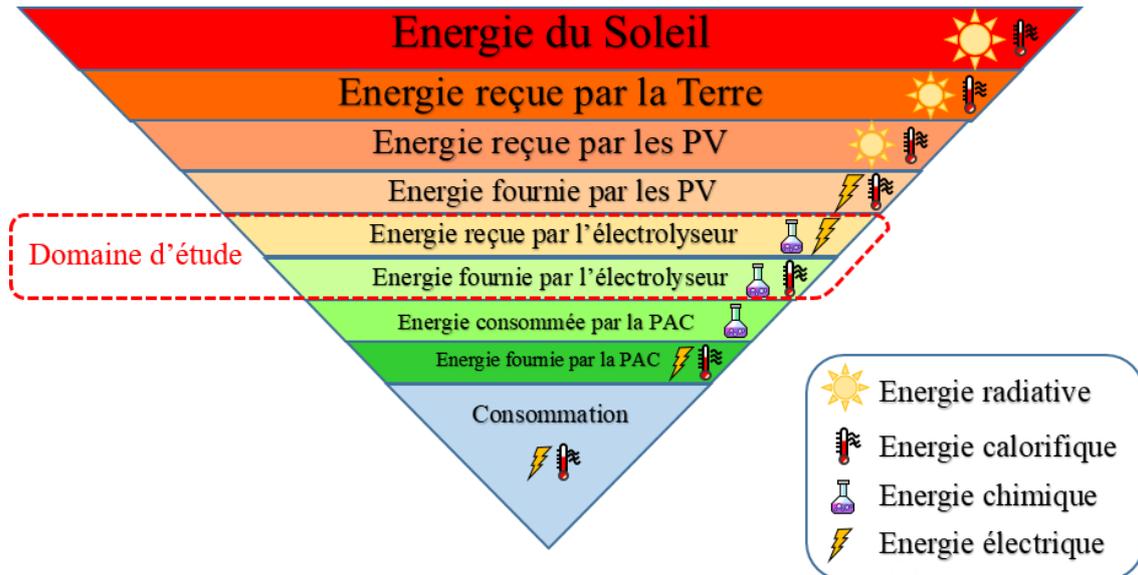


Figure 3: Exemple de chaîne d'énergie et les types d'énergie mis en jeu

L'énergie prend plusieurs formes tout le long du processus pour au final, devenir une énergie consommable sous la forme d'électricité et de chaleur. Il apparaît également une perte progressive d'énergie entre le premier maillon de la chaîne et la consommation finale. Il a été occulté dans cet exemple l'énergie utilisée pour la gestion de l'environnement de la PEMWE et de la PEMFC (énergie de compression, des pompes de circulation des fluides, des unités de chauffage, etc.) ainsi que la chaleur émise par les pertes par effets Joules des différentes jonctions, adaptateurs et convertisseurs d'énergie électrique [14].

Dans la suite de ce chapitre, la description et un bilan d'énergie pour chacune des mailles seront faits, afin de mieux appréhender le fonctionnement global ainsi que les énergies mises en jeu.

I.2.3 Énergie solaire : source d'énergie illimitée

I.2.3.1 Introduction :

Formé il y a environ 4.6 milliards d'années, le Soleil est une étoile du type naine jaune, qui est une source d'énergie illimitée. Principalement constituée d'hydrogène, elle est le centre de réactions thermonucléaires [15]. En effet, sous l'action de sa propre gravité, les atomes d'hydrogène constituant l'étoile sont soumis à d'énormes pressions donnant lieu à des réactions de fusion nucléaire, devenant ainsi de l'hélium comme montré sur le schéma de la Figure 4:

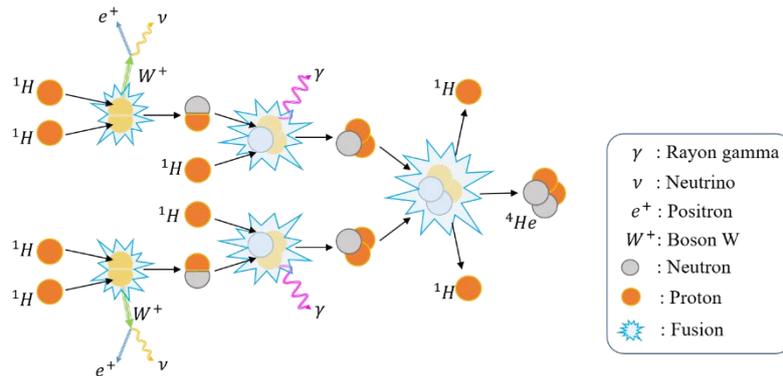
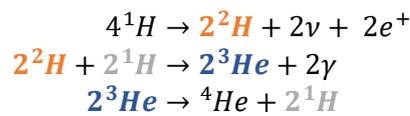


Figure 4: Représentation schématique de la fusion de 4 protons [16]

Le calcul de la quantité d'énergie libérée par le soleil et basé sur le processus de la Figure 4, s'obtient en faisant les opérations qui suivent :

L'équation nucléaire de fusion de quatre protons peut s'écrire alors de la façon suivante :



Équation globale : $4^1\text{H} \rightarrow 4^2\text{He} + 2\nu + 2e^+ + 2\gamma$ (Eq. I-1)

À partir de cette équation, l'expression du défaut de masse à la fin de la chaîne de fusion de quatre atomes d'hydrogène peut alors être écrite :

$$\Delta m = 4m_{1\text{H}} - (m_{4\text{He}} + 2m_{e^+}) \quad (\text{Eq. I-2})$$

$$\Delta m = 4 * 1,0079 - (4,0026 + 2 * 0.0006)$$

$$\Delta m = 0,0278 \text{ u} = 4,6163 \cdot 10^{-29} \text{ kg}$$

Ce qui représente une perte de masse de 0.69%

Cette fusion permet de libérer une certaine quantité d'énergie. L'énergie fournie par la réaction de fusion de quatre atomes d'hydrogène peut être calculée grâce à l'équation d'équivalence d'Albert Einstein entre la masse et l'énergie:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta mc^2 && \text{(Eq. I-3)} \\ \Delta E &= 0,046 \cdot 10^{-27} * (2,998 \cdot 10^8)^2 \\ \Delta E &= 4,13 \cdot 10^{-12} J \end{aligned}$$

I.2.3.2 Énergie reçue par la Terre produite par le Soleil

Il est estimé que le Soleil convertit en une seconde environ 630 millions de tonnes d'hydrogènes [17] en hélium. La perte de masse lors de cette réaction représente 0.69% de la masse consommé, soit près de 4,3 millions de tonnes par seconde. Cette perte de masse représente donc une énergie de :

$$\begin{aligned} E_{Soleil} &= mc^2 && \text{(Eq. I-4)} \\ E_{Soleil} &= 4,34 \cdot 10^9 * (2,998 \cdot 10^8)^2 \\ E_{Soleil} &= 3,9 \cdot 10^{26} J \end{aligned}$$

Cette énergie est délivrée en une seconde, ce qui fait une puissance de $3,9 \cdot 10^{26} W$

Le Soleil est considéré ici comme une sphère de rayon R_{Soleil} et le milieu entre le Soleil et la Terre décrite par la sphère Sp1 concentrique au Soleil (Figure 5):

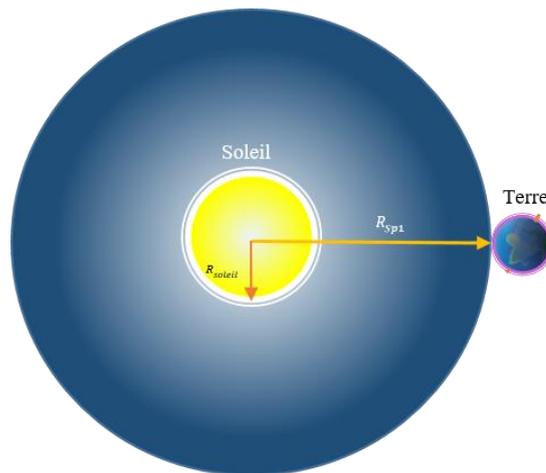


Figure 5: Représentation sphérique du milieu entre la Terre et le Soleil

En considérant que la sphère Sp1 est faite de vide (zone sphérique de l'espace), et que l'énergie rayonnée dans celle-ci ne subit pas de perte (conservation de l'énergie):

La relation exprimant la conservation de l'énergie entre le Soleil et la Terre s'écrit :

$$E_{Soleil} = \text{Énergie}_{Sp1} \quad (\text{Eq. I-5})$$

Calcul de la surface de la sphère imaginaire Sp1 afin d'exprimer la quantité d'énergie solaire reçue par la Terre (calcul de la constante solaire) :

$$Surface_{Sp1} = 4\pi R_{Sp1}^2 \quad (R_{Sp1} = 1ua) \quad (\text{Eq. I-6})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{Sp1} &= \frac{E_{Soleil}}{Surface_{Sp1}} \\ \Phi_{Sp1} &= \frac{3,9 \cdot 10^{26}}{4\pi (1,5 \cdot 10^{11})^2} \\ \Phi_{Sp1} &\cong 1360 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

En sachant que la distance entre la Terre et le Soleil varie (la Terre à une trajectoire elliptique autour du Soleil) [18], ce qui conduit à une variation de R_{Sp1} dans l'expression de la surface Sp1, et donc, une variation du flux. La valeur de la constante solaire retenue en général par les scientifiques est $1360 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ pour une distance Terre-Soleil de 1ua.

Si cette variation est prise en compte, la valeur du flux reçu au sommet de l'atmosphère peut être approximée par la relation suivante :

$$\Phi = \Phi_{Sp1} (1 + 0.033 \cos(0.984 j)) \quad (\text{Eq. I-7})$$

L'équation I-7 représente la quantité d'énergie solaire reçue par la Terre en prenant en compte la variation de la distance Terre-Soleil

La quantité d'énergie en direction de la Terre est répartie en un disque D de surface Sd , projetée sur l'ensemble de la surface de la planète (Figure 6). L'expression de la quantité d'énergie moyenne reçue par la surface terrestre s'écrit alors :

$$\begin{aligned} P_{\text{reçu par la Terre}} &= \frac{Sd * \Phi}{S_{Terre}} \\ P_{\text{reçu par la Terre}} &= \frac{(\pi R_{Terre}^2) * \Phi}{S_{Terre}} \end{aligned} \quad (\text{Eq. I-8})$$

Pour $\Phi = \Phi_{Sp1}$, la puissance moyenne obtenue par l'ensemble du globe est de :

$$P_{\text{reçu par la Terre}} = \frac{1,28 \cdot 10^{14} * 1360}{5,1 \cdot 10^{14}} = 341,3W \cdot m^{-2} \quad (\text{Eq. I-9})$$

Cette valeur représente le rayonnement solaire incident moyen qui est la quantité d'énergie moyenne reçue par l'ensemble de la surface de la Terre (Figure 6)

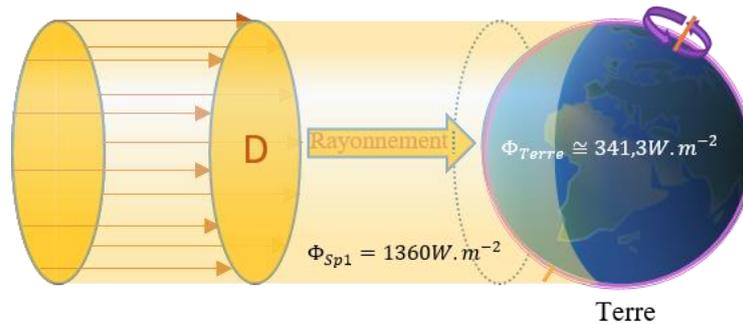


Figure 6: Énergie solaire arrivant sur Terre

L'énergie solaire est comme son nom l'indique, l'énergie produite par le soleil. Bien que le Soleil se situe à environ 150 millions de kilomètres de la Terre, elle reste tout de même notre plus grande source d'énergie. Pour donner une idée, il suffirait de moins de 6% de l'énergie renvoyée par la surface des déserts pour produire une quantité d'énergie suffisante pour toute la planète [19]. La Terre reçoit en moyenne chaque année plus de 13 000 fois ce que consomme la population mondiale en énergie primaire. C'est une énergie propre, présente dans presque tous les endroits de la planète, et disponible aussi longtemps que le soleil brillera.

I.2.3.3 Variation de l'énergie solaire

Bien que cette source d'énergie présente beaucoup d'avantages, celle-ci montre aussi des points faibles. En effet, cette énergie n'est disponible que la journée (cycle jour/nuit). Un autre point concernant l'énergie solaire est qu'elle varie suivant l'endroit où l'on se trouve sur le globe et en fonction du jour de l'année. En effet, la densité d'énergie reçue va varier suivant la latitude et la longitude, mais aussi suivant les saisons (Figure 7 et Figure 8) [20].

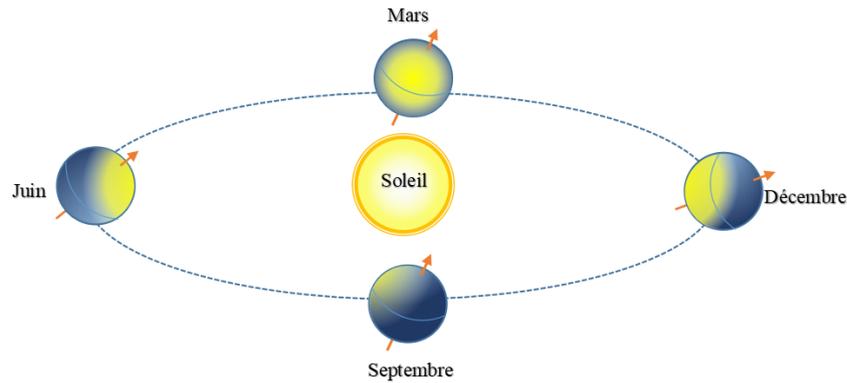


Figure 7: Zone éclairée suivant le cycle saisonnier

Ceci est dû à rotation de la Terre (révolution autour du Soleil et de sa rotation sur elle-même), et à sa forme quasi sphérique faisant varier la zone et la surface d'éclairement pour une même densité d'énergie incidente:

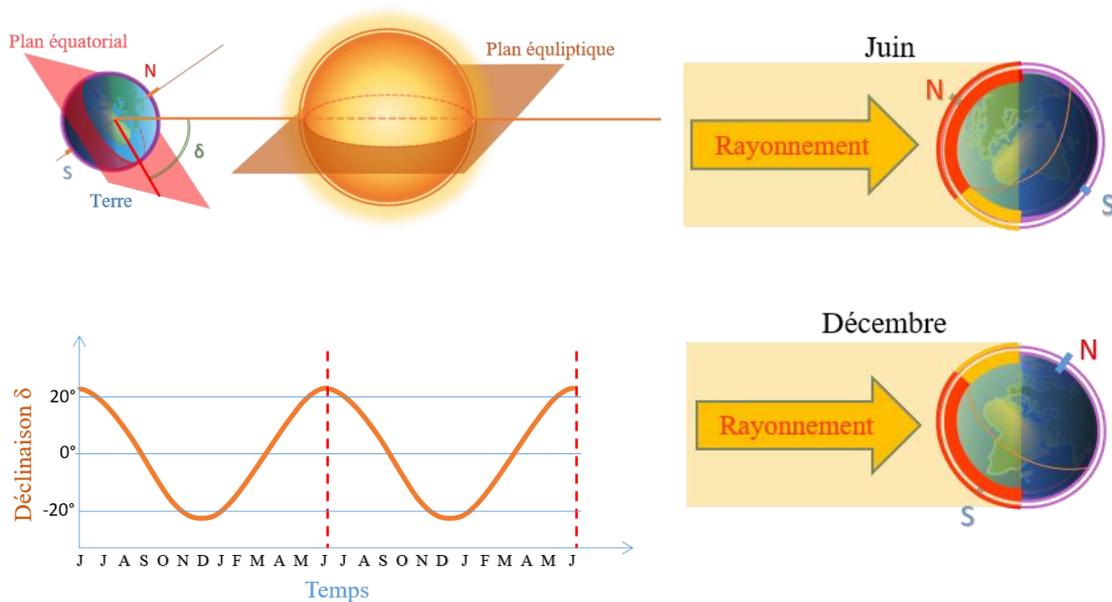


Figure 8: Influence de la déclinaison δ sur la répartition de l'énergie solaire sur le globe terrestre.

La Figure 7 et la Figure 8 montrent que les hémisphères nord et sud ne reçoivent pas la même quantité d'éclairement suivant le mois de l'année. En effet, celle-ci est fonction de la déclinaison δ , qui est l'angle que fait le plan équatorial terrestre avec le plan écliptique (plan formé par la trajectoire apparente du Soleil autour de la Terre d'un point de vue terrestre). Au mois de juin, l'hémisphère nord reçoit une surface d'éclairement plus importante que l'hémisphère sud, ce qui implique une quantité d'énergie moins importante dans l'hémisphère sud. Inversement, au mois de décembre, l'hémisphère sud reçoit

une surface d'éclairement plus importante que l'hémisphère nord, ce qui implique une quantité d'énergie moins importante dans l'hémisphère nord. L'hémisphère sud reçoit alors une surface d'éclairement plus importante que l'hémisphère nord, ce qui implique une quantité d'énergie moins importante dans l'hémisphère nord.

Sur le schéma de la Figure 9, pour une même puissance radiative, les surfaces S1 et S2 sont différentes ($S1 < S2$).

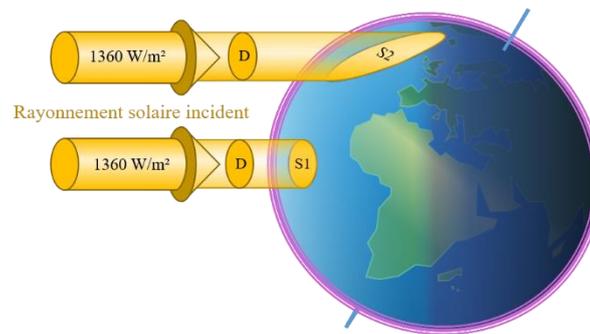


Figure 9: Variation de la densité d'énergie au sol par rapport à la forme de la Terre [20]

La Figure 9 montre que, pour une même puissance radiative, les surfaces S1 et S2 sont différentes ($S1 < S2$). Une même puissance radiative est répartie respectivement sur S1 et S2, ce qui veut dire que la densité d'énergie reçue est différente. Il y a alors l'apparition d'un gradient de densité d'énergie reçue.

I.2.3.4 Énergie reçue sur le sol terrestre

Après que la répartition de l'énergie soit faite sur le globe terrestre, le rayonnement subit par la suite un filtrage par l'atmosphère de la Terre. Comme montré dans le bilan du transfert radiatif (Figure 10), l'énergie reçue par le sol dépend de la composition atmosphérique et est donc qualifiée d'énergie intermittente. Cette intermittence est principalement due aux nombreux changements aléatoires du climat (présences de nuages et d'aérosols, épaisseur optique atmosphérique, etc.). L'énergie solaire est produite par le rayonnement du soleil, direct ou diffus à travers l'atmosphère. Avant d'arriver sur le sol terrestre, une partie du rayonnement est soit absorbée par l'atmosphère, soit renvoyée vers l'espace. La quantité de rayonnement reçu par le sol est donnée en faisant le bilan du transfert radiatif.

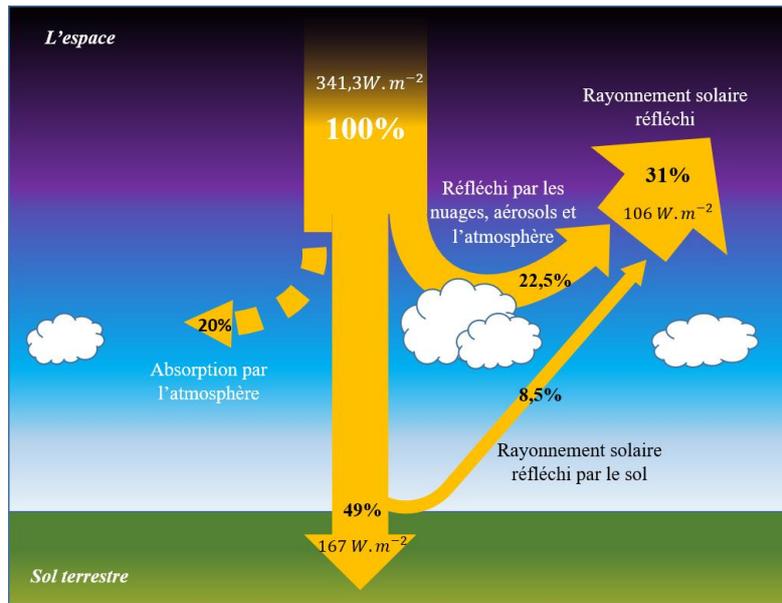


Figure 10: Schéma du bilan du transfert radiatif [21] [22]

L'énergie solaire résultante peut être captée par des panneaux photovoltaïques pour la convertir en électricité ou encore des capteurs thermiques qui concentre ou absorbe l'énergie calorifique pour la transmettre, la plupart du temps, à un fluide caloporteur (chauffe-eau solaire, concentrateur solaire...) [23]. La Figure 10 et la Figure 11 montrent que la position des capteurs, leur orientation et leur environnement sont alors très importants pour obtenir un fonctionnement optimal. Un capteur peut recevoir trois types de rayonnements, composant le rayonnement global : le rayonnement direct (du Soleil au capteur), diffus (par les nuages et aérosols rediffusant les rayons du Soleil incident) et réfléchi (par le sol et les surfaces autour du capteur selon leurs albédos [24], décrivant comment la surface en question renvoie le rayonnement incident (albédo de 0 pour une absorption totale du rayonnement (corps noir) et 1 pour une réflexion miroir [25])) (Figure 10 et Figure 11).

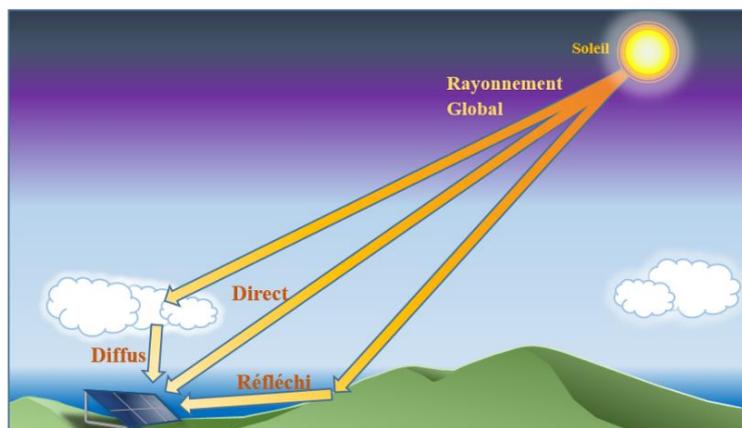


Figure 11: Décomposition du rayonnement incident aux capteurs solaires [26]

L'étude de la trajectoire du Soleil vue d'un point fixe situé sur Terre est alors nécessaire afin d'obtenir la quantité d'énergie reçue par le capteur. Pour un fonctionnement optimal, les rayons incidents doivent être perpendiculaires au capteur. Pour les dispositifs qui ne possèdent pas de traqueur solaire, il devient alors nécessaire de trouver la meilleure orientation pour le capteur, afin d'obtenir le maximum d'énergie. L'orientation est calculée pour que le capteur reçoive le maximum d'énergie sur l'année. Cette énergie incidente est fonction de la hauteur du Soleil h , de l'azimut Ψ , de l'angle entre le capteur solaire et le sol β , du jour de l'année (Figure 12).

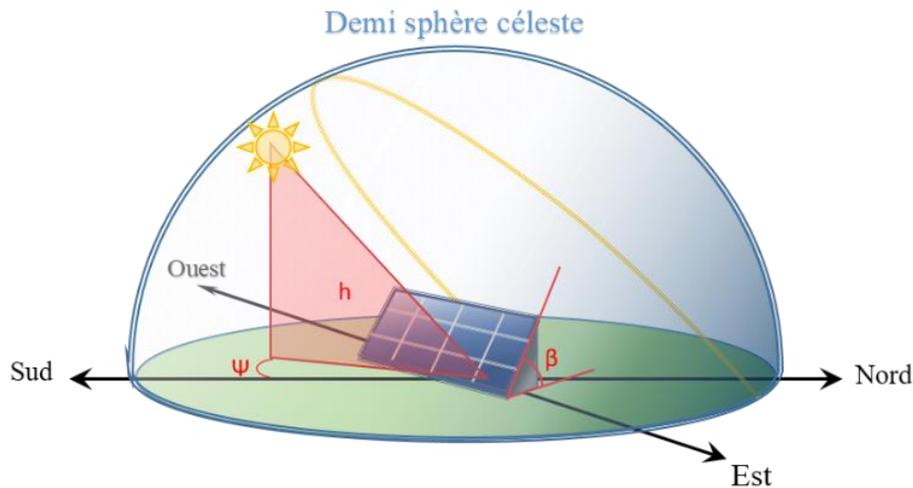


Figure 12: Course solaire et ses composantes [27]

Il existe des modèles paramétriques empiriques dépendant de ces variables. Cependant, pour pouvoir avoir la quantité d'énergie reçue par les PV avec plus de précision à un instant donné, des capteurs photosensibles sont généralement utilisés (Pyranomètres, pyréliomètres, etc.).

1.2.3.5 Conclusion

Pour conclure, la quantité d'énergie dirigée vers un capteur photovoltaïque ne peut pas être calculée précisément, car il est fonction de paramètres climatiques aléatoires et extrêmement difficiles à prévoir. L'énergie reçue par un capteur solaire placé au sol est finalement une toute petite fraction de l'énergie radiative provenant du Soleil. Cette intermittence due aux nombreux facteurs abordés plus haut va être un facteur important conditionnant le fonctionnement global de la chaîne d'énergie. À l'heure actuelle, des modèles empiriques du rayonnement solaire existent, mais leur efficacité dépend fortement des facteurs géographiques (localisation), variable atmosphérique (profondeur optique, taux d'humidité, température, etc.). Il existe également des méthodes de prévision dites heuristiques (réseaux de neurones [28], *Reservoir Computing*, *Deep Learning* [29]) qui sont prometteurs et sont toujours en voie de recherche. L'énergie en entrée du PEMWE sera alors variable, et par conséquent, la production

d'hydrogène également. Il sera alors préférable de contrôler l'énergie après la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par des modules de gestion de puissance et par des régulateurs/convertisseurs afin d'avoir une énergie électrique stabilisée en entrée de la PEMWE et avoir ainsi, une production d'hydrogène contrôlée (Figure 2).

I.2.4 Énergie photovoltaïque : Technologie de l'énergie solaire

Pour un système hybride du type générateur d'hydrogène relié à un système de production photovoltaïque, la production d'hydrogène est directement liée à la capacité des panneaux solaires à fournir une puissance électrique. La puissance doit être suffisante pour pouvoir obtenir le débit d'hydrogène voulu. Il est alors intéressant de comprendre le fonctionnement de ces capteurs photosensibles afin de pouvoir dimensionner l'installation photoélectrique par rapport à une installation du type PEMWE.

I.2.4.1 Histoire

Un panneau photovoltaïque est un convertisseur composé de cellules photovoltaïques transformant l'énergie lumineuse en courant électrique. Il utilise l'effet photoélectrique découvert par Heinrich Hertz, présenté pour la première fois par Antoine Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 [30].

I.2.4.2 Fonctionnement

L'effet photoélectrique est un phénomène montrant qu'un matériau conducteur qui subit des perturbations électromagnétiques pouvait émettre des électrons [31]. Lorsqu'une structure est soumise à une radiation lumineuse, elle reçoit un flux de particules appelées photons qui rentrent en collision avec les électrons du matériau. Elles peuvent ainsi être absorbées. Lors de ce processus d'absorption, l'énergie cinétique de l'électron augmente avec un facteur de E_{ph} (Énergie du photon : $E_{ph} = h \cdot \nu$). Pour qu'un électron soit « libéré », son énergie doit être suffisante pour quitter son état fondamental et migrer vers un état d'excitation (Figure 13). Cette énergie se nomme « Travail d'extraction » (W_g).

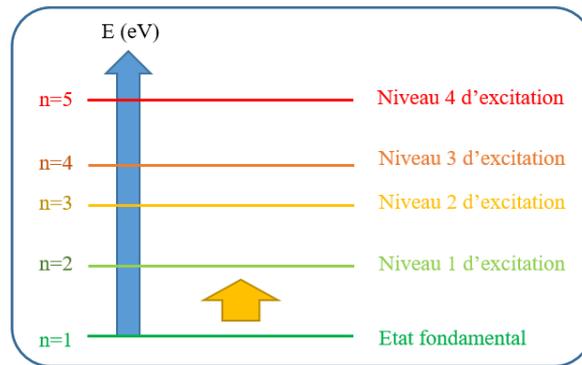


Figure 13: Représentation des différents niveaux d'énergie de l'électron [32]

Si plusieurs photons peu énergétiques arrivent sur l'électron, celui-ci ne pourra pas accumuler assez d'énergie pour atteindre l'énergie d'extraction, car leurs énergies cinétiques se dissipent très vite dans la structure sous forme de chaleur (vibration des atomes à l'intérieur de la structure). Il faut donc que le photon fournisse assez d'énergie à l'électron (lors de la collision) pour permettre à l'électron de changer d'état : c'est-à-dire que l'énergie du photon doit être supérieure au travail d'extraction ($E_{ph} > W_g$).

Le fonctionnement d'un panneau photovoltaïque repose d'abord sur le matériau dont il est constitué. La majorité des panneaux solaires actuels sont constitués de silicium. Le silicium est un élément que l'on retrouve en abondance sur terre, car il est extrait de la silice principalement contenue dans le sable. Cet élément a des propriétés indispensables dans la production d'électricité (c'est le semi-conducteur le plus utilisé actuellement [33]).

I.2.4.3 Propriété du silicium

Comme toute la matière qui nous entoure, le silicium est constitué d'atomes. Un atome est un noyau de particule autour duquel gravitent des électrons, qui sont des charges négatives (e^-). Quand les panneaux photovoltaïques sont exposés à la lumière, les électrons du silicium s'agitent dans tous les sens, il passe d'un atome à l'autre. Pourtant cela ne fait pas de ce phénomène un courant électrique, qui est une circulation d'électrons dans un sens bien précis. Pour obtenir ce courant, il est nécessaire de doper le silicium. Le dopage du silicium consiste à obtenir d'un côté un surplus d'électrons (dopage de type N), et de l'autre, un déficit d'électrons (dopage de type P). Le dopage de type N consiste à ajouter des atomes de phosphore dans la structure cristalline du silicium. Le phosphore possède 5 électrons sur sa couche de valence, qui va s'associer à quatre atomes de silicium, laissant ainsi un électron libre. La structure a donc une charge globale négative. Le dopage de type P, quant à lui, consiste à injecter des atomes de bore à l'intérieur de la structure du silicium. Le bore possède trois électrons sur sa couche de valence qui va s'associer à quatre atomes de silicium, laissant ainsi un trou d'électron libre (la structure

est alors chargée positivement). On peut créer alors une tension électrique. De cette manière les électrons circulent toujours de la borne négative (qui possède un surplus d'électrons), vers la borne positive qui elle présente un déficit d'électrons (Figure 14).

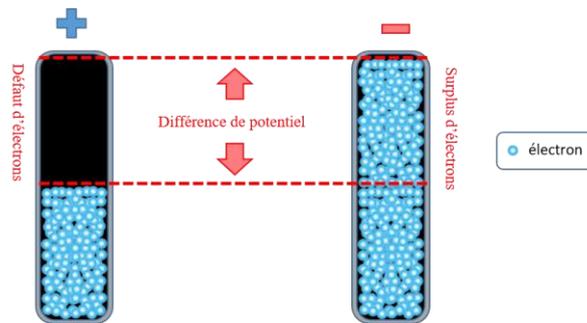


Figure 14: Représentation schématique de la différence de potentiel dans une pile

Finalement c'est ce qui se passe avec une pile et c'est exactement ce qui est cherché à être reproduit avec des panneaux photovoltaïques, qui sont constitués de plusieurs couches (Figure 15). Sur la couche exposée à la lumière, il y a la couche n. Et sur la couche inférieure, il y a la couche p. On obtient donc une sorte de pile, avec d'un côté, une borne négative, qui présente un surplus d'électrons grâce au phosphore (zone n), et de l'autre une borne positive qui présente un déficit d'électrons, grâce au bore (zone p). La zone qui sépare les deux couches est appelée zone de déplétion (ou zone de charge d'espace) agissant comme une diode. Celle-ci est présente grâce à la mise en contact des couches n et p, créant ainsi un espace où la recombinaison électron-trou est possible.

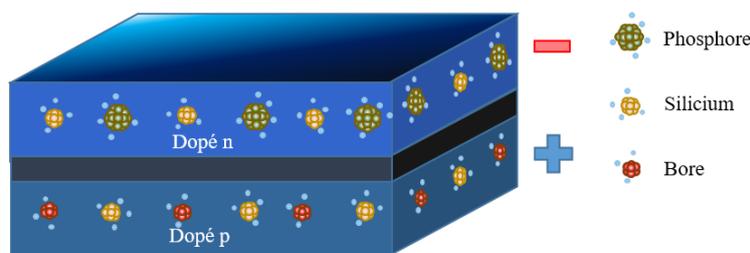


Figure 15: Représentation de coupe d'une cellule PV

Il suffit ensuite de brancher les deux bornes avec le système à alimenter, et dès que le rayonnement du soleil vient frapper la surface des panneaux, les électrons du silicium se mettent à circuler en alimentant au passage la charge : la recombinaison électrons-trous va induire la mise en mouvement des électrons ce qui donne un courant électrique [33] (Figure 16). L'avantage, c'est que l'énergie déployée est inépuisable tant qu'un rayonnement est émis. Dès qu'il y a du soleil, les panneaux photovoltaïques se mettent à produire un courant électrique (dans la limite des contraintes du capteur photoélectrique).

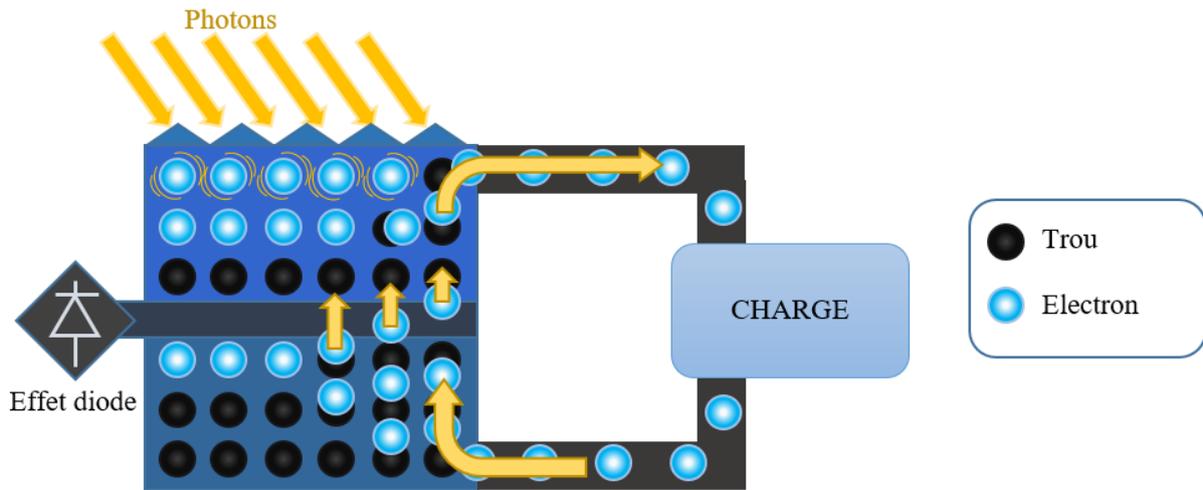


Figure 16: Circulation des électrons dans une cellule PV

I.2.4.4 Technologies des cellules photovoltaïques

Le choix de la technologie de cellules photovoltaïques à utiliser va varier suivant l'application, pouvant aller de l'alimentation d'une simple calculatrice à celui d'un centre commercial par exemple. Les plus utilisés actuellement sont les trois technologies de cellules photovoltaïques suivantes:

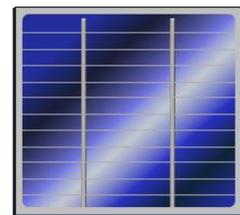
- **Silicium polycristallin**

Ce type de cellule est constitué d'une mosaïque de cristaux monocristallins de silicium, d'orientation et de tailles différentes. Sa mise au point consomme peu d'énergie et le rendement moyen des cellules se situe entre 14% et 18% [34]. Les panneaux photovoltaïques qui utilisent cette technologie occupent actuellement 62% du marché mondial [35].



- **Silicium monocristallin**

Ce type de photopile est constitué d'un seul cristal, sa couleur est unie, noire au reflet bleuté. Les cellules finales ont de meilleurs rendements que les cellules au silicium polycristallin, pouvant aller jusqu'à 24% [34]. Cependant, sa mise au point est plus énergivore. Ce type de photopile occupe 33% du marché mondial.



- Silicium amorphe

Ce type de silicium reste le moins utilisé malgré le coût de fabrication qui reste le moins cher du marché. Mais leurs durées de vie restent faibles et sont fabriquées pour des charges de faibles puissances. Leur rendement se situe entre 5% et 7% [36], représentant 5% du marché mondial en 2017 [35].



Il existe d'autres types de technologies de cellule photovoltaïque basées sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs comme les cellules de silicium à couches minces [37], permettant d'absorber le maximum de rayonnement (les petites et grandes longueurs d'onde) en superposant plusieurs matériaux aux propriétés absorbantes différentes, ou des cellules réalisées dans des matériaux autres que le silicium (le tellure de cadmium par exemple) qui présentent des atouts intéressants comme des procédés de fabrication rapide entre autres. Avec les recherches continues dans le domaine, les procédés du secteur photovoltaïque et des semi-conducteurs ne cessent d'évoluer tout en ayant de meilleures performances.

I.2.4.5 Caractéristiques et modélisation

- Modèle équivalent

Afin d'étudier et de simuler des cellules photoélectriques, différents modèles électriques sont couramment utilisés (un exemple de modèle est donné à la Figure 17). Ils permettront d'obtenir les différentes caractéristiques de la cellule.

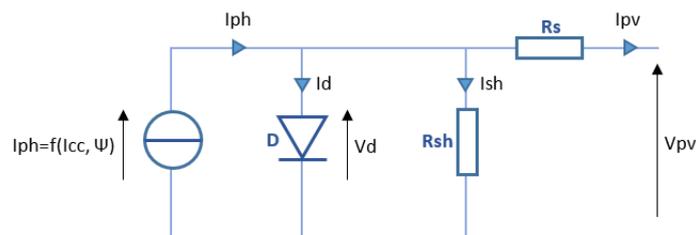


Figure 17: Modèle équivalent d'une cellule photovoltaïque [38]

Celles-ci sont très importantes si l'on veut observer et étudier la variation des performances d'une cellule théorique en fonction des paramètres externes comme l'irradiance du Soleil et la température. En général, la caractéristique $I_{ph} = f(V_{pv})$ est étudiée afin de pouvoir faire la recherche d'un point de fonctionnement optimal.

Le schéma équivalent d'une cellule se réfère à la caractéristique d'une jonction PN (qui est non linéaire) dont le photocourant I_{ph} varie en fonction de l'irradiance. Le photocourant I_{ph} est égal au courant de

court-circuit I_{cc} lorsque la tension aux bornes de la photopile est nulle. Les résistances R_s et R_{sh} sont ici pour modéliser les parasites du système. Elles vont agir sur la caractéristique I-U de la cellule. R_s (ou résistance série) est liée à l'impédance des électrodes et du matériau constituant la cellule : la tension V_{pv} sera différente de la tension V_d aux bornes de la jonction p-n. R_{sh} (ou résistance shunt) modélise la résistance de fuite entre la zone n et la zone p de la jonction. Nous avons alors une partie du courant I_{ph} qui ne sera pas restituée à la charge.

I.2.4.6 Détermination des caractéristiques théoriques :

Pour un modèle de panneau contenant $N_{cellule}$ cellules, en faisant l'hypothèse que toutes les cellules sont identiques dans les conditions standard de test (STC), c'est-à-dire à $T_{ref} = 25^\circ C$ avec une irradiance $\Psi_{référence}$ de $1000W/m^2$, on peut alors établir un modèle théorique :

Caractérisation du circuit en utilisant la loi des nœuds, expression du courant aux bornes de la cellule PV:

$$I_{pv} = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (\text{Eq. I-10})$$

Le photocourant I_{ph} est fonction de l'éclairement et du courant de court-circuit I_{cc} (obtenu en court-circuitant la charge)

$$I_{ph} = I_{cc} \cdot \frac{\Psi_{incident}}{\Psi_{référence}} \quad (\text{Eq. I-11})$$

Expression du courant I_d traversant la diode : Équation de Shockley (Equation I-12)

$$I_d = I_0 \left(e^{\frac{V_d}{V_{th}}} - 1 \right) \quad (\text{Eq. I-12})$$

$$V_d = V_{pv} + R_s I_{pv} \quad (\text{Eq. I-13})$$

Expression de la tension thermique V_{th} :

$$V_{th} = \frac{\eta K_B T}{q} \quad (\text{Eq. I-14})$$

Expression de I_0 étant le courant de saturation inverse de la diode D :

$$I_0 = I_{0ref} \cdot \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^3 \cdot e^{\left(\frac{E_{gap}}{\eta \cdot K_B} \cdot \left(\frac{T}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad (\text{Eq. I-15})$$

Où E_{gap} est l'énergie de gap (≈ 1 eV pour le silicium), I_{0ref} le courant de court-circuit dans les STC (1000W/m^2 à 25°C), K_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$), q la charge électrique ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), T la température de la cellule, T_{ref} la température de référence (25°C) et η le facteur d'idéalité de la jonction (cas idéal : $\eta=1$).

Expression du courant shunt I_{sh} , courant circulant dans la résistance Shunt représentant les pertes dues aux impuretés et aux effets de bord de la cellule.

$$I_{sh} = \frac{V_{pv} + R_s I_{pv}}{R_{sh}} \quad (\text{Eq. I-16})$$

L'expression du courant I_{pv} aux bornes de la cellule PV s'écrit alors :

$$I_{pv} = \left(I_{cc} \cdot \frac{\Psi_{incident}}{\Psi_{référence}} \right) - I_0 \left(e^{\frac{V_d}{V_{th}}} - 1 \right) - \frac{V_{pv} + R_s I_{pv}}{R_{sh}} \quad (\text{Eq. I-17})$$

Soit la recherche du courant I_{pv} par la résolution de l'équation par la méthode de Newton-Raphson :

$$\left(I_{cc} \cdot \frac{\Psi_{incident}}{\Psi_{référence}} \right) - I_0 \left(e^{\frac{V_{pv} + R_s I_{pv}}{V_{th}}} - 1 \right) - \frac{V_{pv} + R_s I_{pv}}{R_{sh}} - I_{pv} = 0 \quad (\text{Eq. I-18})$$

Afin d'obtenir les caractéristiques des panneaux, les courbes de tension/courant et de puissance/tension sont réalisées. Celles-ci sont souvent tracées en fonction de l'irradiance et/ou de la température (Figure 18).

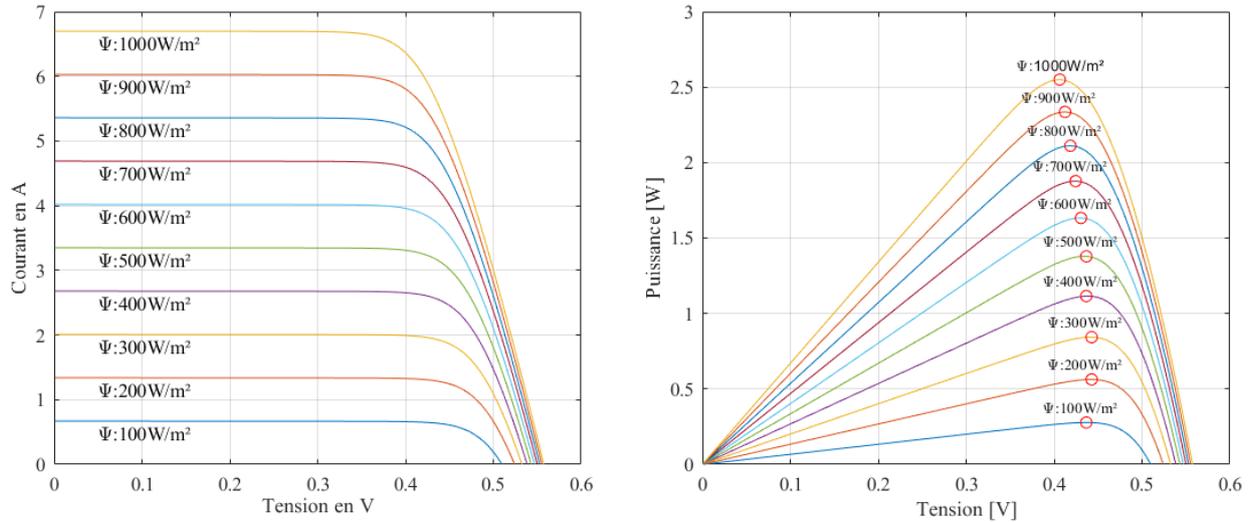


Figure 18: Courbes caractéristiques théoriques d'une cellule photovoltaïque pour des valeurs d'irradiance comprises entre 100 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ et 1000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($T=25^\circ\text{C}$). À gauche, les courbes de polarisation et à droite les courbes de puissance. Les cercles rouges représentent les points MPP.

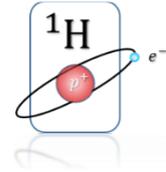
Les graphiques montrent bien l'importance de l'irradiance sur les performances du système. En effet, l'équation I-17 montre que le courant électrique I_{pv} fourni par la cellule photoélectrique est directement impactée par le flux radiatif incident $\Psi_{incident}$. La cellule photovoltaïque est un convertisseur direct d'énergie : si la source d'énergie diminue en entrée du système, l'énergie fournie par la cellule diminue avec elle (la réciproque est vraie).

I.2.4.7 Conclusion

Il a donc été montré que l'irradiance a une grande fluctuation dépendante de plusieurs paramètres, ce qui fait que la puissance en sortie des panneaux sera également fluctuante. Le problème se pose alors au niveau de la charge qui recevra cette variation d'énergie. Dans le cas de la technologie d'électrolyseur de type PEM, grâce à l'architecture de sa membrane polymère permettant une très bonne circulation des protons ce qui implique que les importantes fluctuations d'énergie n'ont pratiquement pas d'impacts sur l'intégrité du système [39]. Le dimensionnement du dispositif solaire dépendra du dimensionnement de la station de production d'hydrogène, c'est-à-dire du nombre de cellules et du type de cellule d'électrolyse. Il est possible d'avoir une sélectivité optimale de la puissance d'entrée d'un électrolyseur PEM, des modules MPPT [40] (pour se placer au point de puissance maximale (*Maximum Power Point*) cf. Courbe tension/puissance Figure 18). Même si une PEMWE gère bien les fluctuations électriques, il est préférable d'installer des unités de conversion électrique respectant les normes électriques (disjoncteurs, protections électriques, onduleurs, convertisseurs [41]).

I.3. Vecteur hydrogène et méthodes de stockage

L'hydrogène : le plus petit des atomes



I.3.1 Définition

L'hydrogène, élément chimique le plus abondant de l'univers, est l'atome le plus simple et le plus petit du tableau de Mendeleïev (sa masse n'est seulement que de $1,0079 u$ soit $1,6736 \cdot 10^{-27} kg$). Il est également l'élément le plus énergétique sous sa forme moléculaire ($120 MJ \cdot kg^{-1}$). En termes de comparaison de densité d'énergie, il est environ 2,7 fois plus énergétique que l'essence ($43,8 MJ \cdot kg^{-1}$), ce qui fait de lui un élément très intéressant pour la substitution des hydrocarbures très utilisés actuellement et également très polluants. Le **Tableau I-1** énumère les principales caractéristiques de l'hydrogène [42]:

Tableau I-1: Quelques données caractéristiques de l'hydrogène

Caractéristique	Valeur
Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)	119 930 kJ/kg
Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS)	141 860 kJ/kg
Densité gazeuse à 20,3K	1,34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273K	0,08988 kg/Nm ³
Densité liquide à 20.3K	70,79 kg/m ³
Chaleur spécifique à pression constante (Cp)	14 266 J/kg.K (293K)
Chaleur spécifique à volume constant (Cv)	10 300 J/kg.K
Conductivité thermique	0,1897 W/(m.K)
Chaleur d'évaporation	445,4 kJ/kg
Énergie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92kWh/kg)
Électronégativité	2,1
Masse atomique	1,0079
Constante du gaz	4 124,5 J/kg.K
Température de solidification	14,01K
Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)	20,268K
Température critique	33,30K
Température d'auto inflammation dans l'air	858K
Température de flamme dans l'air à 300K	2 318K
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65
Énergie minimale d'inflammation (μ J)	20

Énergie explosive théorique (kg de TNT/m ³ de gaz)	2,02
Surpression de détonation (mélange stœchiométrique)	14,7 bars
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm ² /s
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29,53%
Teneur dans l'air	0,5 ppmv ou 0,00005%
Solubilité dans l'eau	0,0214 vol/vol (à 1,013 bar et 0°C)
Odeur	Aucune

Composé que d'un proton autour duquel gravite un électron, il est présent naturellement sous sa forme gazeuse moléculaire (dihydrogène H_2) ou combiné à d'autres éléments (à un atome d'oxygène pour former de l'eau par exemple, de formule H_2O). L'hydrogène est notamment un composé très inflammable et explosif, mais sa combustion ne libère pas d'élément toxique. Cet élément est le composé principal des étoiles (comme le Soleil), subissant des réactions de fusion nucléaire, libérant ainsi d'énormes quantités d'énergie. On le retrouve aussi en abondance sur Terre, dans l'eau, les composés organiques ou dans les hydrocarbures par exemple (Figure 19).

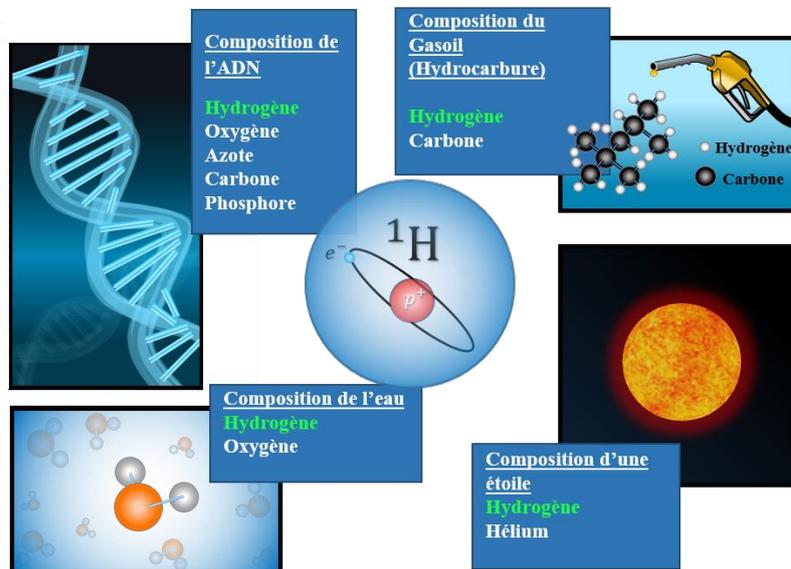


Figure 19: Exemples composés d'hydrogène

I.3.2 Historique

Étudié en 1766 par le chimiste britannique Henry Cavendish, mais découvert bien plus tôt par l'alchimiste Paracelse (XVI^{ème} siècle), l'hydrogène appelé « air inflammable » à cette époque eut son appellation actuelle par le chimiste français Antoine Lavoisier en 1783 lorsqu'il se rendit compte de la formation d'eau, en le faisant réagir avec l'oxygène. Il nomma alors ce gaz hydrogène (*générateur d'eau*) [43]. Un exemple d'application de l'hydrogène est donné à la Figure 20 pour la synthèse de l'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène.

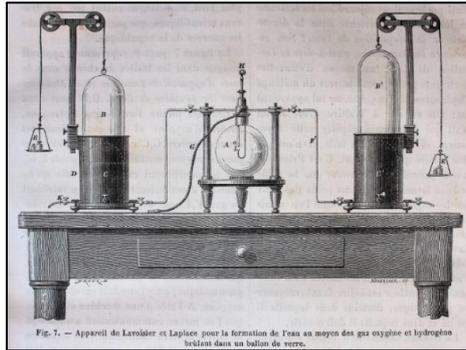


Figure 20: Appareil mis au point par Lavoisier afin de synthétiser de l'eau grâce à la combustion de l'oxygène avec l'hydrogène

I.3.3 Production

Afin de produire de l'hydrogène, il existe plusieurs méthodes utilisées par les industrielles. En effet, celui-ci ne se trouve pas dans son état fondamental dans la nature. Les différentes méthodes sont basées sur l'extraction de cette particule sur des dérivés moléculaires comme l'eau ou le méthane par exemple. Les trois principales façons d'y parvenir sont la gazéification du charbon organique (charbon de bois) et le vaporeformage de gaz naturel, basés tous les deux sur un apport en ressources fossiles (charbon ou méthane (gaz naturel)), et l'électrolyse de l'eau.

I.3.3.1 La gazéification du charbon

Afin d'obtenir la molécule d'hydrogène sous forme gazeuse, le charbon de bois, constitué d'eau et de carbone, est incinéré à très haute température dans des cuves spécifiques (environ 1400°C). La chaleur apporte alors suffisamment d'énergie pour casser les molécules composant le charbon, afin d'obtenir des particules de carbone et d'hydrogène. Un mélange de monoxyde de carbone et hydrogène se présentant sous forme de vapeur est alors récupéré. L'hydrogène est alors séparé du monoxyde de carbone (CO) [44].

I.3.3.2 Le vaporeformage du gaz naturel

Le vaporeformage est un procédé chimique qui va effectuer une conversion moléculaire grâce à des réactions chimiques successives. Celui-ci va réaliser un reformage du gaz naturel (le méthane (CH_4) par exemple) en utilisant de la vapeur d'eau surchauffée, dont la chaleur va réaliser l'opération de dissociation des molécules de méthane en suspension afin d'obtenir des atomes de carbone et d'hydrogène (gaz de synthèse). Afin d'effectuer l'isolation du carbone par rapport à l'hydrogène, plusieurs réactions chimiques sont nécessaires (processus de purification de l'hydrogène [45]).

I.3.3.3 Décomposition de l'eau

En effet, une des méthodes est de décomposer la molécule d'eau afin d'en extraire l'hydrogène. La méthode la plus connue est l'électrolyse de l'eau qui est une technique permettant de générer de l'hydrogène et est aussi l'une des techniques les plus faciles à réaliser et à mettre en place. En effet, celle-ci nécessite juste l'apport d'un courant électrique suffisant, d'un catalyseur et d'une source d'eau. L'électrolyse de l'eau est basée sur la méthode de dissociation des molécules d'eau, par l'apport d'un courant électrique. Ce procédé est décrit en détail au Chapitre II (section II.1.1). Il existe également d'autres méthodes consistant à apporter l'énergie nécessaire pour casser les liaisons interatomiques de la molécule. La thermolyse et la photolyse qui utilisent respectivement la chaleur et la lumière comme énergie de dissociation pour la génération d'hydrogène. Un autre procédé également utilisé est la décomposition par bio photolyse par des cyanobactéries [46].

I.4. Stockage de l'énergie

Enjeux et technologie de stockage



I.4.1 Introduction

L'un des problèmes techniques majeurs dans le secteur de l'énergie, c'est son stockage. En effet, lors de la production d'énergie (qui est majoritairement électrique), il n'existe pas beaucoup de méthodes afin de la contenir très efficacement. De plus, le nombre d'applications nécessitant une réserve d'énergie embarquée est en constante augmentation, qu'il s'agisse d'ordinateurs portables, en passant par les smartphones ou encore les voitures électriques. Ces applications sont en constante évolution, devenant de plus en plus performantes (autonomie, puissance de calcul par exemple) et par conséquent dans la plupart des cas, devenant extrêmement énergivores. Il devient alors indispensable de développer et d'optimiser les technologies de stockage. Comme il a été mentionné plus haut, l'énergie électrique est assez compliquée à stocker efficacement. Une des solutions est la transformation de l'énergie électrique en une autre forme plus facilement stockable. Par exemple, la conversion de l'énergie électrique en énergie potentielle ou cinétique est facile à réaliser. Les barrages hydroélectriques stockant de l'énergie potentielle sous la forme d'un volume d'eau soumis à la gravité sont un exemple.

Aujourd'hui, les techniques de stockage d'énergie sont en train d'évoluer, s'adaptant constamment à notre profil de consommation. Malgré ces évolutions, la plupart des dispositifs existants restent onéreux et ont du mal à s'intégrer dans une utilisation quotidienne.

Il est important aussi de regarder au niveau du stockage des énergies renouvelables, énergies souvent intermittentes, pour des installations stationnaires par exemple. En effet, lors d'une surproduction d'énergie, d'une non-utilisation d'une ressource solaire par exemple, il devient très intéressant de pouvoir stocker cette énergie pour ne pas la perdre, pour une utilisation ultérieure. Dans les systèmes de production solaire, une possibilité est d'envoyer sur le réseau électrique l'énergie non utilisée des panneaux photovoltaïques, il y a aussi le choix d'un stockage de l'énergie à travers d'accumulateurs, afin de pouvoir l'utiliser la nuit par exemple. Il devient alors intéressant de pouvoir compenser les fluctuations dues à cette intermittence.

La solution du stockage de l'énergie permet aussi d'avoir un impact sur le plan économique, car elle permet d'équilibrer plus facilement la balance entre la demande et la production d'énergie.

Dans la première partie de cette section, différentes méthodes de stockage d'énergie seront énumérées, leurs fonctionnements, ainsi que les avantages et inconvénients. Dans un second temps, le cadre dans lequel est principalement utilisé le stockage sera exposé, ainsi mettre en avant de l'importance des recherches dans ce secteur.

I.4.2 Stockage direct de l'électricité

I.4.2.1 Super capacité et matériaux supraconducteurs

La majeure partie du temps, l'énergie électrique est convertie sous une autre forme afin de la stocker plus efficacement. Il existe tout de même des méthodes afin de contenir directement des électrons. Mais ces méthodes sont très onéreuses et/ou difficilement à concevoir. Une des techniques est d'utiliser des supercondensateurs (Figure 21), pouvant emmagasiner les électrons sous la forme d'un champ électrostatique [47].



Figure 21: Illustration d'un supercondensateur

Il existe aussi une méthode utilisant les propriétés des matériaux supraconducteurs, permettant de stocker directement de l'énergie dans un solénoïde. La technologie SMES (*Superconducting Magnetic Energy Storage*) consiste à stocker de l'énergie électrique dans une bobine supraconductrice. Une des propriétés des matériaux supraconducteurs est que leur résistance électrique est nulle, ce qui induit une suppression des pertes par effet Joule. En effet, lorsque la bobine supraconductrice est court-circuitée, le courant électrique peut rester indéfiniment dans le circuit tout en créant un champ magnétique [48].

I.4.3 Stockage indirect de l'électricité

Il existe actuellement plusieurs méthodes afin de stocker de l'énergie électrique indirectement (**Tableau I-2**). C'est-à-dire que ce ne sont pas les électrons qui sont directement stockés. En effet, soit l'énergie électrique est convertie en une autre énergie où le stockage de celle-ci est plus simple à réaliser, soit l'énergie est déjà stockée et directement disponible sous une forme différente. La restitution de l'énergie électrique est souvent réalisée par des convertisseurs réalisant le processus inverse au stockage. Cette énergie stockée peut prendre plusieurs formes : mécanique, thermique, chimique ou encore électrochimique.

Lorsque celle-ci est sous forme mécanique, l'énergie est souvent dans une forme d'énergie potentielle (rétention d'eau des barrages hydroélectriques et des STEP [49], air comprimé des CAES [50]), ou dans une forme d'énergie cinétique (volant d'inertie). Elle est par la suite convertie en énergie électrique via des alternateurs. L'inconvénient de ce type de stockage, dans le cas des rétentions d'eau, est la localisation qui doit se situer en hauteur pour l'action gravitaire. Dans le cas des CAES, beaucoup d'énergie doit être fournie pour comprimer l'air, mais par contre, ils offrent de bons rendements [51].

Pour finir, dans le cas des volants d'inertie, l'inconvénient se trouve sur l'autonomie, car en effet, ce type de stockage convient pour assurer un stockage momentané pour une restitution de l'énergie rapide et très limitée dans le temps. Il est plutôt utilisé pour garantir la stabilité du courant électrique en cas de petites coupures.

Dans le cas où l'énergie est stockée sous forme de chaleur, le processus de stockage passe par des pompes à chaleur afin de stocker l'énergie thermique dans un fluide, afin d'augmenter sa pression et sa température [52]. Le transfert de ce même fluide dans un conteneur moins pressurisé permettra d'entraîner un alternateur afin de réaliser la conversion en énergie électrique.

Le cas le plus connu est le stockage de l'énergie électrique sous la forme d'énergie électrochimique. En effet, les piles et batteries en sont des exemples. Ce type de stockage se base sur des échanges ioniques entre l'anode et la cathode de la pile, à travers un électrolyte en créant une sorte « d'énergie potentielle chimique » par un déséquilibre des charges entre les bornes de la pile. Le principe du stockage est justement de créer un déséquilibre plus important. Cet équilibre tendra à être atteint lors de l'alimentation d'une charge par cette pile. Il existe plusieurs types de batteries, dont les batteries classiques et les batteries à flux. La batterie classique fonctionne avec des électrodes baignant dans un réservoir statique d'électrolyte liquide. La batterie à flux quant à elle se rapproche plus du fonctionnement d'une pile à combustible. L'anode est séparée de la cathode par une membrane solide. Les réserves d'électrolytes liquides sont externes et alimentent le système à travers des pompes de circulation.

Tableau I-2: Quelques technologies de stockage et quelques caractéristiques [53] [54]

Technologie	Rendement électrique	Autonomie	Capacité de stockage	Nombre de cycles	Coût du stockage
Super Capacité	$\eta > 80 \%$	[sec – min]	Quelque kWh	> 100000	Jusqu'à 150 000 €/kWh
SMES	$\eta > 90 \%$	[sec – min]	Quelque kWh	> 100000	Jusqu'à 500 €/kW
STEP	$65\% < \eta < 85\%$	[jours]	< 100000 MWh	---	Jusqu'à 150 €/kWh
CAES	$50\% < \eta < 70\%$	[heures-jours]	< 10000 MWh	> 10000	Jusqu'à 150 €/kWh
Volant d'inertie	$\eta > 80 \%$	[min à 1 h]	Jusqu'à 10 kWh	< 100000	Jusqu'à 2000 €/kWh
Thermique	60%	[heures-jours]	< 100000 MWh	>10000	Jusqu'à 50 €/kWh
Batterie :					
Plomb	$\eta < 75 \%$	[minutes-heures]	< 40 MWh	< 1200	Jusqu'à 200 €/kWh
NaS	$\eta < 92 \%$	[heures]	< 200 MWh	> 5000	Jusqu'à 550 €/kWh
Li-ion	$\eta > 85 \%$	[minutes-heures]	< 100 MWh	< 5000	Jusqu'à 2000 €/kWh
Batterie à flux :					
Vanadium	$\eta < 85 \%$	[heures]	< 200 MWh	> 100000	Jusqu'à 500 €/kWh

I.4.3.1 Stockage de l'énergie sous forme chimique : stockage de l'hydrogène

Lorsqu'il y a une production d'hydrogène, il devient inévitable de se poser la question du stockage. En effet, l'élément hydrogène est le plus petit des atomes existants, il n'est alors pas facile d'imaginer des structures pouvant le contenir. Cependant, les avancées technologiques ont permis et continuent de mettre en place plusieurs techniques de stockage, le tout en essayant d'optimiser ce procédé en termes de volume, de coût énergétique et financier par exemple. Le vecteur hydrogène sera de plus en plus sollicité dans le futur, notamment dans les applications énergétiques des systèmes embarqués, qui devront satisfaire les critères de densité volumique et énergétique, ainsi que de maintenir un bas niveau de dangerosité.

L'hydrogène est stocké dans différents états de la matière : solide, liquide ou gazeux. Chacun de ces états nécessite respectivement des technologies de mise en conditionnement et de stockage adaptés.

- **Stockage gazeux**

Le stockage de l'hydrogène sous sa forme gazeuse est l'une des techniques les plus faciles à mettre en place. Celui-ci nécessite des compresseurs adaptés, afin de comprimer le gaz en le stockant dans des bouteilles spécifiques. En effet, l'augmentation de la pression du gaz à température constante a pour effet de réduire le volume de celui-ci. En effet, l'hydrogène sous forme gazeuse prend beaucoup de place ($\rho = 0.09 \text{ kg.m}^3$ à $T = 273,15\text{K}$ et $P = 1\text{atm}$). En considérant l'hydrogène comme un gaz parfait, cette conséquence peut facilement être vérifiée grâce à la loi des gaz parfaits (Eq. I-19):

$$V = \frac{n.R.T}{P} \quad (\text{Eq. I-19})$$

Avec P la pression du gaz [Pa], V le volume du gaz [m^3], n le nombre de moles (ou quantité de matière), R la constante des gaz parfaits (8,314 SI) et T la température du gaz [K]

En observant l'équation I-19, le contrôle du volume peut être fait en contrôlant la pression ; le volume du gaz peut être diminué lorsque la pression de celui-ci est augmentée.

Il est alors indispensable de réaliser des bouteilles résistant à de hautes pressions afin de pouvoir obtenir un gain de place. Actuellement des études sont menées afin de réaliser de plus petite bouteille pouvant résister à de plus grosses pressions.

Des bouteilles résistant à des pressions allant jusqu'à 700 bars ont déjà été conçues, en renforçant les bouteilles faites de matériaux composites avec de la fibre de carbone et de l'époxy [55] utilisés déjà dans plusieurs applications (l'automobile par exemple). Afin de tester cette technologie avant son utilisation, les bouteilles conçues sont soumises à une batterie de tests pour vérifier leur robustesse ainsi que l'aspect

sécurité. Ces réservoirs remplis à haute pression sont alors soumis à des sollicitations multiples comme de fortes températures ou des stresses mécaniques. Afin de déterminer les détériorations lors de ces contraintes, plusieurs méthodes peuvent être appliquées. L'une d'entre elles consiste en une étude acoustique, lorsque la bouteille est sollicitée [56]. En effet, lors d'une traction mécanique suffisamment forte par exemple, les fibres composites constituant les couches de la bouteille se mettent à se casser. Ce phénomène n'apparaît pas forcément sur la couche externe visible de celles-ci. Lors des tests, une étude acoustique de la bouteille est réalisée. En effet, lorsqu'une fibre se brise par exemple, celle-ci génère un bruit caractéristique qui sera enregistré lors des tests. Des analyses sont par la suite effectuées afin de déterminer un taux de détérioration, ainsi que des caractéristiques de contraintes limites de la bouteille.

- **Stockage liquide**

Les propriétés physicochimiques de l'hydrogène font que celui-ci, pour être sous sa forme liquide, doit être maintenu en dessous de son point de condensation, c'est-à-dire que sa température doit être abaissée à $-252,87^{\circ}\text{C}$ (20,28 K) à pression atmosphérique. Cette méthode requiert donc de la technologie de cryogénéisation, afin d'abaisser la température de l'hydrogène, et d'isolation thermique, pour maintenir la basse température (condition proche de l'adiabatique). Afin d'abaisser la température de l'hydrogène à un tel niveau, l'une des méthodes est basée sur l'utilisation d'échangeurs thermiques et de compresseurs, comme utilisée par l'un des principaux producteurs d'hydrogène liquide situé à Kourou en Guyane française [57] (Figure 22).

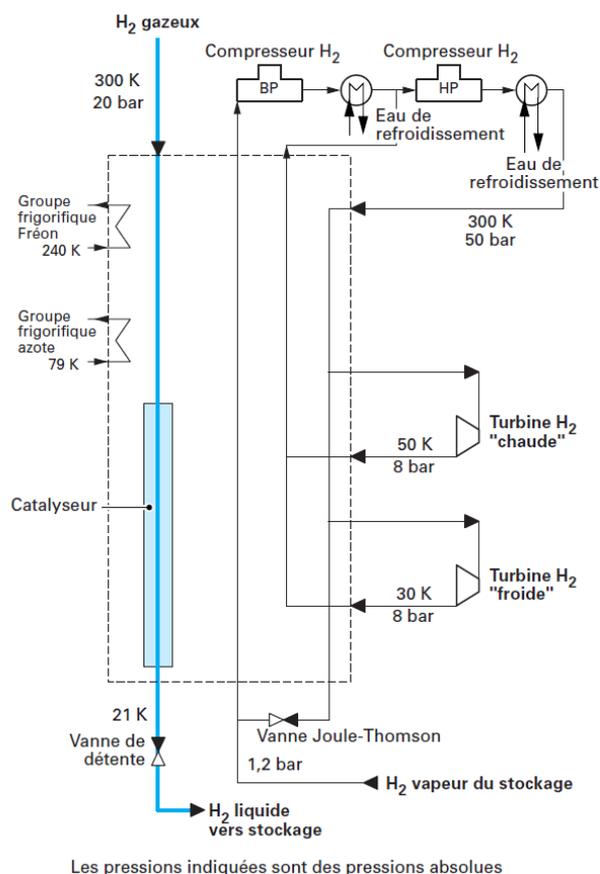


Figure 22: Plan simplifié de l'usine de liquéfaction d'hydrogène de Kourou [57]

En effet, l'hydrogène liquéfié possède une masse volumique bien plus importante que sous sa forme gazeuse ($\rho_{H_2\text{liquide}} \approx 71 \text{ kg.m}^3$ à $T = 20,28 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$) soit une capacité de stockage 789 fois plus importante. Cette technique de stockage est bien plus compliquée à mettre en place et nécessite beaucoup plus d'énergie que le stockage sous forme gazeuse. C'est pour cela que cette méthode est utilisée dans des cas bien spécifiques comme l'aérospatiale [58] et n'est pas encore adaptée pour le particulier.

Un point non négligeable concernant ce type de procédé est qu'une partie de l'hydrogène se perd par évaporation lors de la liquéfaction et du stockage. Lors du processus de liquéfaction, un paramètre intrinsèque de la molécule de dihydrogène doit être pris en compte pour limiter au maximum les pertes. En effet, il existe deux types de molécules de dihydrogène : l'orthohydrogène et le parahydrogène (Figure 23). L'atome d'hydrogène simple est composé d'un proton et d'un électron. Le proton de celui-ci se trouve en rotation sur lui-même, mouvement qui lui confère une orientation magnétique appelée spin. Le sens de rotation de la particule décide du sens du spin.

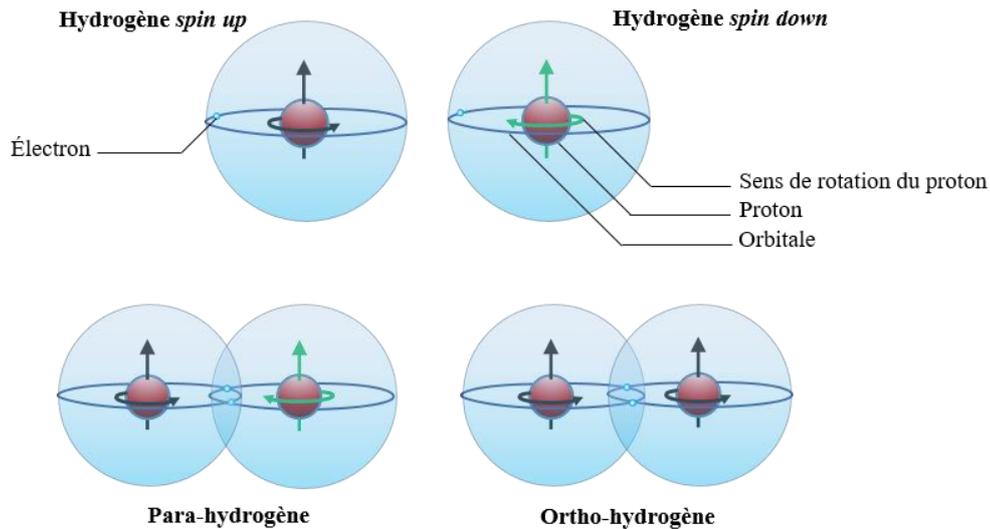


Figure 23: Explication schématique du spin de l'atome d'hydrogène [59]

À condition normale de température, dans une quantité de dihydrogène donnée, le ratio est de 75% de molécules ortho sur 25% restant para [60]. Ce rapport va dépendre de la température. Le taux de parahydrogène va tendre vers 100% lors de la diminution en température, c'est-à-dire qu'un processus de conversion se met en place avec le refroidissement. Lors de la conversion, des échanges d'énergie apparaissent sous forme de chaleur (enthalpie de conversion). Pour une conversion d'une molécule d'orthohydrogène en parahydrogène à la température de liquéfaction du dihydrogène (vers 20 kelvins), l'énergie nécessaire pour la conversion est supérieure à l'énergie permettant la vaporisation de l'hydrogène. À cette température, l'étape de vaporisation (qu'il faut éviter) se place avant l'étape de conversion. Toute la conversion doit alors se faire avant le stockage de l'hydrogène liquide, pour éviter trop de perte d'hydrogène. Un système de catalyse est alors mis en place lors de la liquéfaction, avant le stockage.

Lors de l'étape du stockage, les réservoirs conçus afin de contenir l'hydrogène à l'état liquide doivent être le plus isolés thermiquement possible. Le transfert de chaleur par conduction et par rayonnement doit être minimisé. Pour cela, des réservoirs sont conçus avec plusieurs parois, incluant du vide entre certaines d'entre elles (pour la limitation du transfert de chaleur par conduction). Pour la limitation du transfert par radiation, les parois sont faites de multi couches métalliques, réfléchissant les rayonnements (Figure 24).

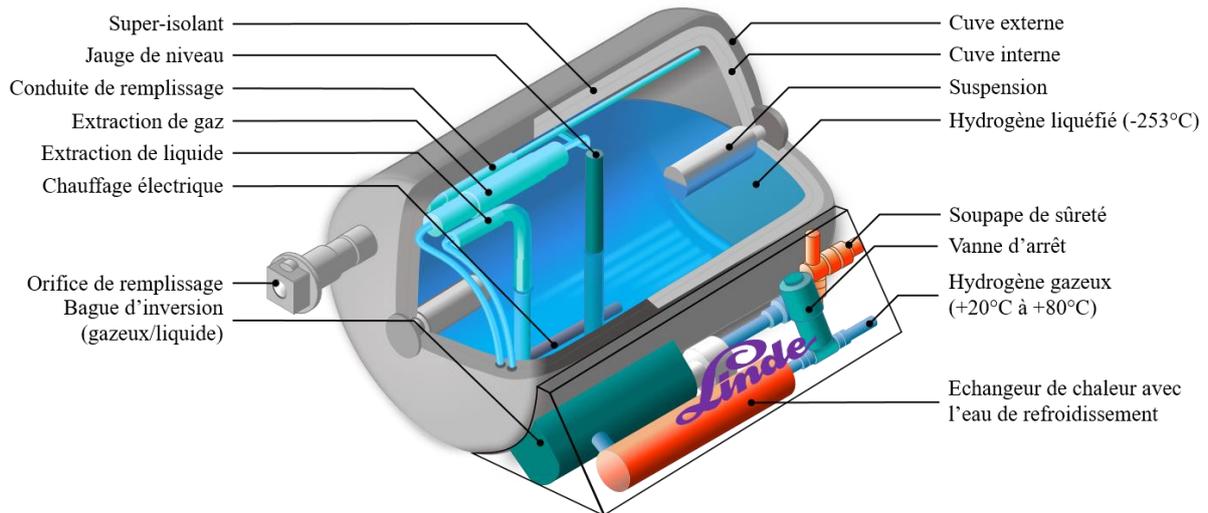


Figure 24: Représentation schématique de la composition d'une bouteille à hydrogène liquide [61]

Selon la technologie et les matériaux utilisés, les pertes sont estimées entre 0.5 à 1% / jour de pertes en masse d'hydrogène stocké [62]. L'utilisation de cette technologie doit alors se faire dans un espace non confiné et ventilé afin de permettre l'évacuation de l'hydrogène évaporé. Donc, pour un contenant de volume équivalant à la technologie de stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse à 700 bars, c'est-à-dire un volume de 125 litres, contenant approximativement 17.72 kg d'hydrogène liquide ($\rho_{H_{2\text{liquide}}} \approx 70.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), il y aura une perte de 0.35 à 0.71 kg d'hydrogène par jour.

- **Stockage solide**

Le stockage solide est actuellement une des méthodes les plus prometteuses pour l'avenir. Il existe plusieurs méthodes afin de stocker de l'hydrogène dans un solide qui se regroupe généralement en deux groupes : stockage par adsorption ou par absorption. Le stockage par adsorption consiste à fixer les atomes d'hydrogène sur la surface du solide (phénomène de surface). Le charbon actif et nanostructuré [63], les nanotubes de carbone [64] ou encore cadres organométalliques MOFs [65] sont des matériaux utilisés pour stocker l'hydrogène par adsorption. Le phénomène d'absorption, quant à lui, consiste ici à piéger les atomes d'hydrogène à l'intérieur d'un solide. De ce qui est des matériaux utilisant le phénomène d'absorption, les hydrures métalliques (hydrures de magnésium par exemple) sont de plus en plus utilisés. En effet, celle-ci consiste à piéger de l'hydrogène dans une structure cristalline, les hydrures métalliques MgH_2 (Figure 25).

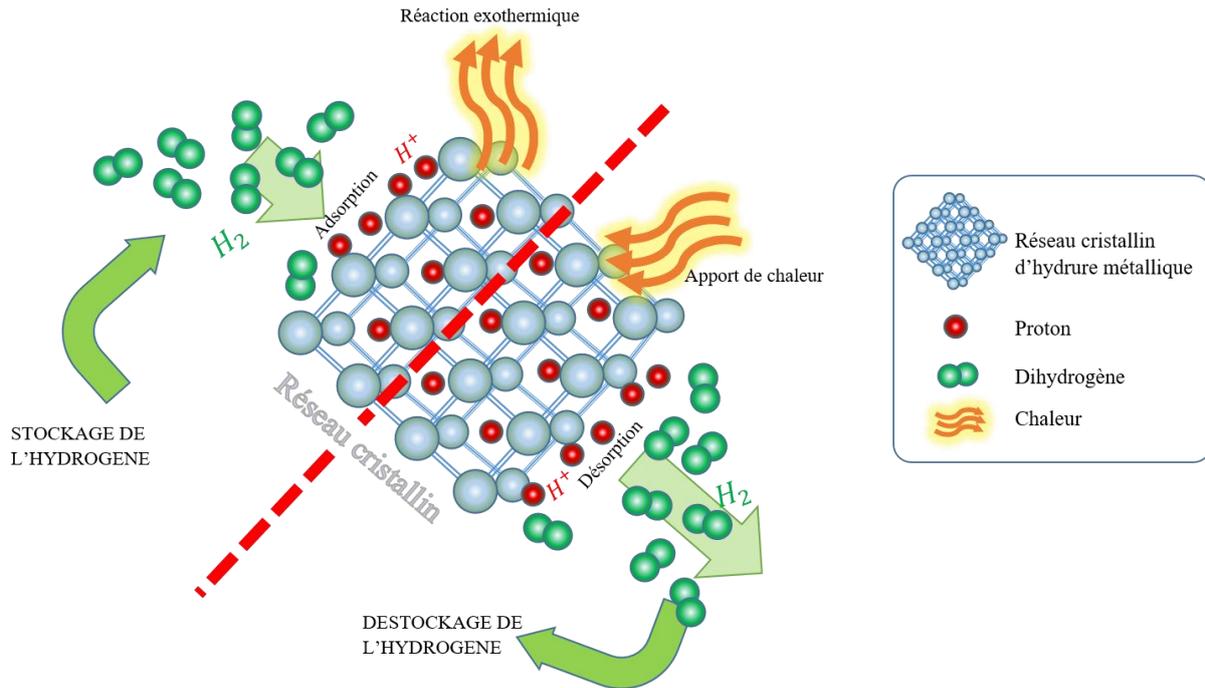


Figure 25: Processus de stockage / déstockage du dihydrogène à travers de l'hydrure métallique

Le dihydrogène, au contact du matériau, subit un processus de dissociation, se décomposant alors en protons en libérant de la chaleur. Les atomes d'hydrogène ainsi obtenu se diffusent à travers le réseau cristallin en restant piégés à l'intérieur. Pour le déstockage de l'hydrogène, un apport de chaleur est requis pour la désorption des protons du réseau cristallin (Figure 25)[66].

Le stockage solide permet d'avoir une utilisation plus simple et plus stable comparée aux réservoirs sous pression.

I.4.3.2 Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est un élément chimique utilisé dans de nombreux domaines. Cet élément présente de nombreux aspects avantageux, que ce soit dans le domaine de la chimie, de la mécanique ou de l'énergie. La synthèse de certains produits chimiques produits en quantité industrielle nécessite de grandes réserves d'hydrogène par exemple. En effet, il n'est pas un polluant direct et possède de bonnes caractéristiques notamment lors de sa combustion (bonne densité énergétique et non toxique), ce qui en fait un candidat de choix pour des utilisations domestiques autonomes à condition que celui-ci soit bien contrôlé. En effet, celui-ci est un gaz extrêmement inflammable et volumineux, ce qui nécessite une technologie de confinement et de compression adaptée.

- Alimentation autonome

L'hydrogène est une solution de production d'énergie verte pour des alimentations électriques stationnaires autonomes, comme un foyer, une station de mesure et peut être utilisé dans des zones isolées où il est parfois difficile d'accéder au réseau électrique. Celui-ci peut se faire à travers une pile à combustible, nécessitant une alimentation en hydrogène qui est faite soit par l'approvisionnement en bouteilles, soit via un électrolyseur couplé à un système photovoltaïque (Figure 2). L'approvisionnement de l'électrolyseur pourrait se faire en eau du secteur ou en eau de pluie, accompagné d'un système d'épuration, afin d'accentuer le côté autonome du système. Plusieurs installations de ce type ont déjà été mises en place comme par exemple le microréseau à Mafate sur l'Île de la Réunion, alimentée par un système autonome de PAC combiné à un électrolyseur et à des panneaux photovoltaïques [67].

Avec ce genre de système, un bâtiment est quasiment autonome en électricité, mais peut l'être aussi en source de chaleur. En effet, les différents éléments de conversion d'énergie produisent une quantité de chaleur qui peut être suffisante pour une cogénération afin d'être utilisé pour le chauffage par exemple [67].

- Industrie chimique

La production d'hydrogène occupe une part importante dans la synthétisation de produit chimique. En effet, l'hydrogène reste la matière première de beaucoup de produits utilisés dans l'industrie. Le produit chimique dont la synthèse est le plus gros consommateur industriel d'hydrogène reste l'ammoniac (NH_3) très utilisé dans les engrais. Mais l'industrie chimique la plus consommatrice d'hydrogène reste l'industrie regroupant les raffineries pétrolières. En effet, plusieurs techniques de raffinerie utilisent l'hydrogène comme l'hydrocracking pour la production de divers hydrocarbures (diesel, kérosène, etc.)[68].

- Transports

Grandement utilisé à la base dans le domaine de l'aérospatiale pour l'alimentation des fusées sur l'aspect propulsion, l'hydrogène commence à intéresser d'autres domaines d'applications comme le maritime (le navire Energy-Observer utilisant une pile à combustible couplé à un électrolyseur pour la production d'une partie de son énergie [69] [70]), l'aviation (projet Hycarus [71]) ou encore l'automobile l'utilisant principalement comme carburant. Actuellement, beaucoup de constructeurs automobiles veulent s'orienter vers d'autres domaines énergétiques afin d'alimenter leurs véhicules. En effet, vu la situation actuelle, tendre vers les énergies renouvelables permettrait de réduire l'empreinte carbone du secteur automobile (en moyenne, une voiture essence rejette environ 115 g de dioxyde de

carbone par kilomètre [72]). Plusieurs marques de voitures ont franchi le pas, en fabriquant des modèles hybrides, adoptant un fonctionnement en partie ou totalement électrique. La voiture électrique a besoin d'un moyen de stockage afin de pouvoir contenir l'énergie électrique. Pour cela, il existe des batteries qui utilisent généralement la technologie lithium-ion. Mais cette technologie montre ses limites en termes d'autonomie, de durée de vie, de pollution (à la fabrication et au recyclage) et de rechargement (3 à 7 heures selon la marque) [73]. Certaines marques ont opté pour un fonctionnement de leurs véhicules à l'hydrogène (Figure 26).



Figure 26: Hyundai ix35 (à gauche), Toyota Mirai (au centre), Honda Clarity (à droite) [74]

Par exemple, sur la ville de Paris, les sociétés Toyota, IDEX et Air Liquide proposent un service de taxi à hydrogène avec la mise à disposition des stations de recharge d'hydrogène (Figure 27) [75]. Contrairement aux voitures dont le rechargement est basé sur un système de prise électrique classique, augmentant considérablement le temps de chargement (plusieurs heures), la recharge d'un véhicule en hydrogène peut prendre quelques minutes.



Figure 27: Station de rechargement hydrogène pour une flotte de taxis à hydrogène situé sur Paris.

Il existe deux types de voitures à hydrogène [76]: celles qui utilisent un moteur à explosion pour la combustion directe de l'hydrogène, et celles qui utilisent un moteur électrique alimenté par une PAC. Le premier cas est un moteur où une modification des injecteurs a été faite afin de substituer l'essence à l'hydrogène [77]. Cette modification est peu onéreuse comparée au second cas où la PAC reste encore très coûteuse. Cependant, avec le moteur utilisant la technologie PAC, le rendement est 2 fois supérieur, ce qui lui permet de doubler son autonomie. L'avantage de ces technologies, c'est qu'elles rejettent toutes les deux de la vapeur d'eau (ainsi que des traces d'oxydes d'azote pour le moteur à combustion, un point le désavantageant). Un des soucis technologiques que rencontre l'hydrogène au niveau du transport est le stockage. L'inconvénient de l'hydrogène est qu'il prend énormément de place lorsqu'il se retrouve dans son état naturel. Un comparatif a été réalisé pour montrer l'importance du conditionnement du dihydrogène pour son stockage à la Figure 28. Prenons l'exemple du constructeur Toyota qui est une des marques à utiliser la technologie hydrogène pour ses moteurs électriques. La Toyota Mirai par exemple possède deux réservoirs spéciaux pour contenir l'hydrogène à 700 bars. Ils permettent le stockage d'environ 125 litres d'hydrogène, soit 5 kg de H₂ pour une autonomie d'environ 500 kilomètres (soit une consommation de 10 g/km de H₂) [78].

La Figure 28 fait une comparaison de volume pris par 5 kg de dihydrogène suivant la méthode de stockage, afin de montrer l'enjeu de la technologie utilisée pour le stockage.

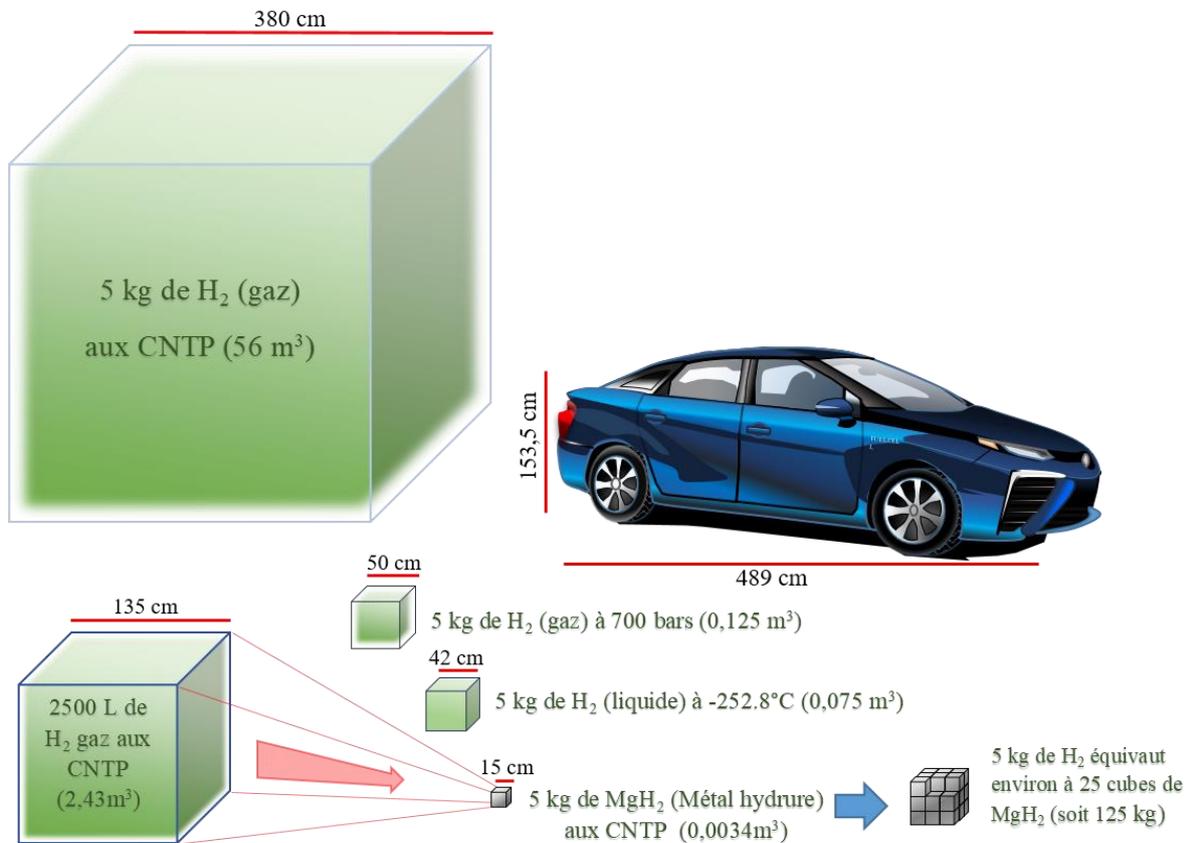
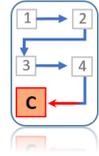


Figure 28: Comparaison de volume pris par 5 kg de dihydrogène suivant la méthode de stockage (comparaison de dimension par rapport à une Toyota Mirai)

L'hydrogène sous sa forme naturelle et aux CNTP ne peut pas être envisagé pour une utilisation embarquée, car celui-ci prend beaucoup trop de place. Le stockage sous la forme de métal hydrure contre ce problème, mais pose un problème au niveau du poids. En effet, 5 kilogrammes de MgH₂ permettent de stocker que 2,43 m³ d'hydrogène (soit 0,201 kg). Il faudrait alors 25 cubes de 3400 cm³ pour le stockage de 5 kg de dihydrogène (soit 125 kg de métal hydrure). Mais comparée au stockage sous pression, cette méthode est beaucoup plus stable. Des compromis doivent alors être faits pour le choix de la technologie de stockage.

I.5. Conclusion

Perspectives pour la filière hydrogène



Dans ce chapitre, l'impact des types d'énergies et l'influence des ressources énergétiques fossiles restantes ont été abordés, aussi bien à l'échelle mondiale qu'à l'échelle régionale (île de La Réunion). Il a été observé que l'utilisation des énergies fossiles est encore bien ancrée dans la société. En effet, le développement des énergies alternatives dépend de plusieurs paramètres, incluant le développement de la maturité des technologies associées, les critères géopolitiques et géographiques. Devant l'urgence de développer ces énergies alternatives, les ressources les plus sollicitées diminuent, et l'impact écologique et environnemental devient de plus en plus important. De plus en plus de laboratoires de recherche s'alignent sur le développement des systèmes énergétiques, afin de pouvoir augmenter les rendements tout en diminuant les impacts néfastes cités précédemment. Cette thèse expérimentale s'inscrit dans cette démarche, visant à contribuer à l'optimisation de systèmes du vecteur hydrogène.

L'hydrogène semble être un véritable atout du domaine de l'énergie. D'un point de vue des ressources disponibles et de sa densité énergétique, les technologies basées sur l'hydrogène ont de fortes chances de remplacer la plupart des systèmes énergétiques actuels dans un futur proche. La nécessité de développer les technologies de l'hydrogène apparaît alors en prévision de l'avenir énergétique attendu.

Dans l'attente de mettre au point de nouveaux moyens afin de stocker efficacement de l'énergie, les études portées sur le stockage de l'hydrogène montrent des résultats prometteurs, surtout dans le domaine du stockage de l'hydrogène gazeux à haute pression. En effet, à l'heure actuelle, seul le stockage gazeux de l'hydrogène est viable pour les systèmes nomades [79]. La difficulté de stocker l'hydrogène à cause de ses propriétés physicochimiques ainsi que l'énergie utilisée pour le stockage reste un problème. Le stockage liquide de l'hydrogène nécessite beaucoup trop d'énergie pour le maintenir dans cet état, tandis que le stockage solide dans des structures métalliques n'est pas encore assez mature [66], pour des utilisations domestiques.

La recherche actuelle tente néanmoins d'augmenter les rendements de stockage ainsi que leur méthode pour une utilisation simple, non encombrante et sécurisée. Effectivement, la demande en énergie des systèmes nomades augmente ce qui impacte le volume des réservoirs d'énergie. Une limitation qui pourrait apparaître avec le développement de cette ressource énergétique et la domestication de cette énergie est le coût ainsi que la peur liée au choix de l'hydrogène. En effet, ces technologies restent relativement chères pour les consommateurs lambda, pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'euros suivant la technologie. Certaines voitures fonctionnant à l'hydrogène peuvent coûter jusqu'à 70 k€, en partie pour cause du prix élevé des piles à combustible et des réservoirs, rendant le consommateur retissant à leur achat [80].

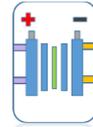
De ce qui est de l'utilisation de l'hydrogène dans notre société, beaucoup d'idées reçues quant à la dangerosité de ce carburant sont ancrées dans les mœurs. L'hydrogène étant un gaz extrêmement inflammable, il est 10 fois plus inflammable que le gaz naturel. Sans compter la taille très petite de la molécule H_2 , qui augmente le risque de fuite, ainsi que sa vitesse élevée de dispersion. Les pensées se tournent alors sur le risque plus élevé d'explosion, qui rappelle l'incident du ballon dirigeable allemand LZ 129 Hindenburg de Zeppelin le 6 mai 1937 [81], qui s'est embrasé lors de son atterrissage dans le New Jersey, l'utilisation d'hydrogène pour la conception de la bombe H ou encore l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans la navette spatiale Challenger qui a explosé en vol [82]. Même si les constructeurs respectent les normes de sécurité et que des études sont faites pour diminuer tous les risques de fuite ou de combustion, il sera difficile de changer les habitudes communes et d'effectuer la transition des énergies fossiles vers l'hydrogène. La nécessité alors de changer ces idées reçues se fait alors ressentir, afin de faciliter la pénétration de la filière hydrogène dans le mix énergétique mondial.

Ce chapitre introductif a eu pour objectif de montrer les différents enjeux énergétiques actuels, et l'importance de développer un domaine énergétique utilisant l'hydrogène comme vecteur. Celui-ci sert de transition afin d'aborder le sujet principal qui regroupe les systèmes d'électrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEMWE).

CHAPITRE II
LA PILE A COMBUSTIBLE RÉVERSIBLE
ET L'ELECTROLYSEUR

Table des matières

II.1.	GENERALITES SUR LA PAC REVERSIBLE ET L'ELECTROLYSEUR.....	48
II.1.1	DECOUVERTE ET PRINCIPE DE L'ELECTROLYSE ET DE LA PILE A COMBUSTIBLE	48
II.1.2	LA PILE À COMBUSTIBLE REVERSIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON PAC-R	51
	<i>II.1.2.1 Introduction</i>	<i>51</i>
	<i>II.1.2.2 Type de cellule réversible PEM</i>	<i>52</i>
II.1.3	CHIMIE ET THERMODYNAMIQUE DE BASE DES PEMWE	55
	<i>II.1.3.1 Calcul de base du système thermodynamique :.....</i>	<i>55</i>
	<i>II.1.3.2 Phénoménologie et électrochimie de base des électrolyseurs.....</i>	<i>58</i>
	<i>II.1.3.3 Les polarisations (ou surtensions)</i>	<i>61</i>
	<i>II.1.3.4 Courbes de polarisations réelles.....</i>	<i>64</i>
II.1.4	TECHNOLOGIE DE PILE A COMBUSTIBLE REVERSIBLE ET D'ELECTROLYSEUR	66
	<i>II.1.4.1 Géométrie de cellule</i>	<i>67</i>
	<i>II.1.4.2 Constitution détaillée d'une monocellule PEM standard</i>	<i>69</i>
	<u>II.1.4.2.1 Plaques de compression (brides de serrage).....</u>	<u>69</u>
	<u>II.1.4.2.2 Collecteur de courant</u>	<u>70</u>
	<u>II.1.4.2.3 Plaques polaires (ou bipolaires dans le cas d'un stack)</u>	<u>71</u>
	<u>II.1.4.2.4 Couche de diffusion (LGDL).....</u>	<u>73</u>
	<u>II.1.4.2.5 L'ensemble membrane/électrode, cœur des échanges électrochimiques.....</u>	<u>76</u>
	II.1.4.2.5.1.1 Fonctionnement	81
II.1.5	LA FLUIDIQUE DES ELECTROLYSEURS PEM	83
	<i>II.1.5.1 Les régimes bulleux.....</i>	<i>84</i>
	<u>II.1.5.1.1 La problématique du bouchonnement</u>	<u>85</u>
II.2.	CONCLUSION	87
II.3.	OBJECTIF DE LA THESE	88



II.1. Généralités sur la PAC réversible et l'électrolyseur

Technologies et fonctionnement

II.1.1 Découverte et principe de l'électrolyse et de la pile à combustible

La première électrolyse de l'eau a été réalisée dans les années 1800 par deux chimistes londoniens Sir Anthony Carlisle et William Nicholson grâce à l'invention de la première pile électrique par Alessandro Volta quelques mois auparavant. Le principe d'électrolyse est la décomposition de la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène à l'aide d'énergie électrique (Figure 29).

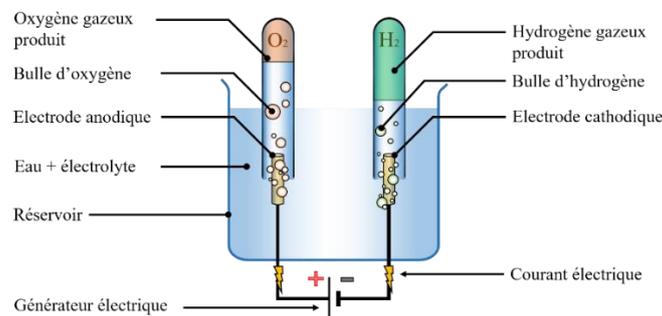


Figure 29: Illustration du principe expérimental de l'électrolyse de l'eau (électrolyte liquide)

Dans le cas d'un électrolyseur (qui est un récepteur d'électron), le système est un générateur de dihydrogène et de dioxygène. Dans ce cas, c'est au sein de la cathode que s'effectue l'opération de réduction, et à l'anode l'opération d'oxydation. Le dispositif est alors consommateur d'eau, et réalise l'opération d'oxydoréduction décrite à l'équation Eq. II-3 suivant le processus de la Figure 30:

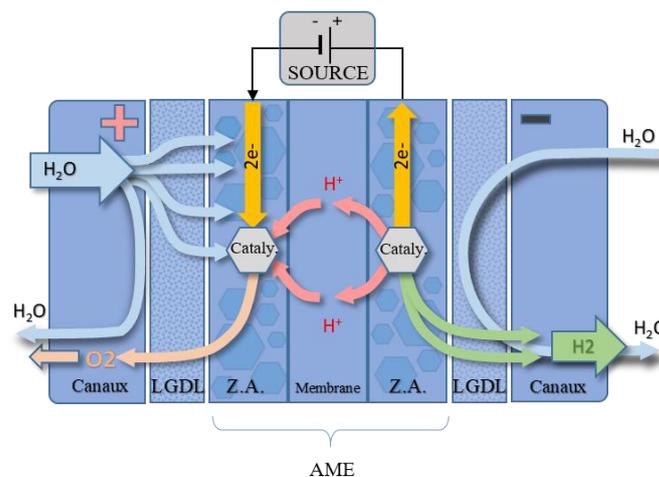
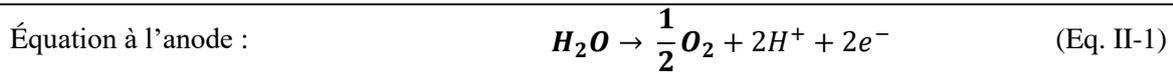


Figure 30: Illustration du processus d'oxydoréduction d'un électrolyseur PEM (électrolyte solide (membrane)). (LGDL : Couche de diffusion des liquides et des gaz, Z.A. : zone active ou zone catalytique)

Équations bilans simplifiées d'oxydoréduction en mode électrolyseur :



Le phénomène qui régit le fonctionnement de la pile à combustible, phénomène inverse à l'électrolyse, a, quant à lui, été découvert par le chimiste allemand Friedrich Schönbein. Dans le cas d'une pile à combustible (générateur d'électrons), celui-ci est consommateur de dihydrogène à l'anode et d'oxygène à la cathode, afin de réaliser l'opération simplifiée d'oxydoréduction décrite à l'équation Eq. II-6 suivant le processus de la Figure 31:

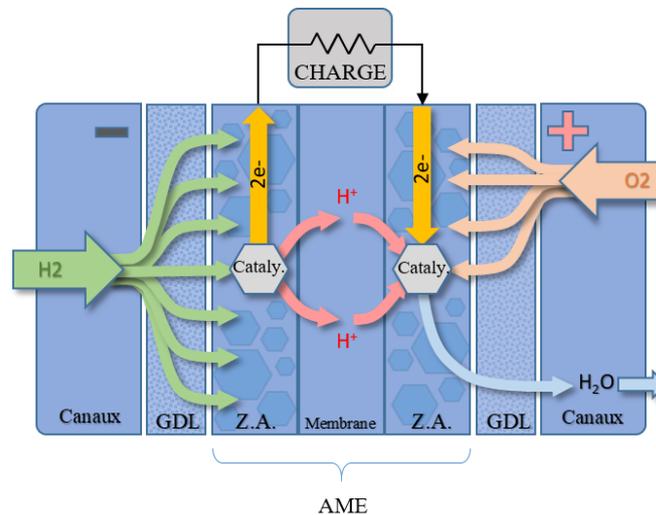
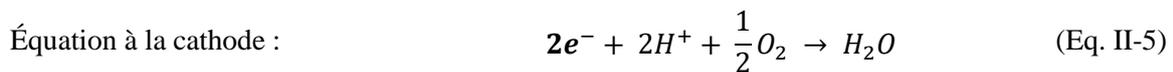


Figure 31: Illustration du processus d'oxydoréduction d'une pile à combustible PEM (électrolyte solide (membrane))

Équations bilans simplifiées d'oxydoréduction en mode pile :



Lors de ses recherches sur l'ozone et sur la réactivité liée à l'élément oxygène, il réalisa une électrolyse de l'eau effectuée par un courant électrique. Il découvrit après l'électrolyse qu'un courant électrique inversé était produit par les gaz précédemment obtenus. Avec l'aide des travaux de Friedrich Schönbein, Sir William Grove, avocat d'origine britannique et passionné pour l'étude de la chimie développèrent en 1839 un premier modèle de pile à combustible (Figure 32).

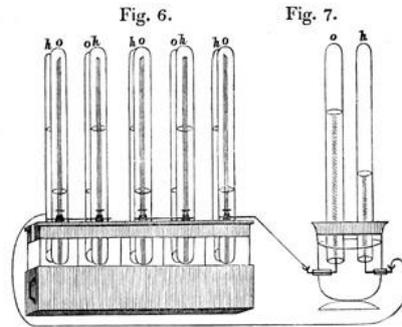


Figure 32: Illustration de William Grove de son expérience "gas battery" prise d'une lettre de 1843 [83]

Plus tard, l'ingénieur britannique Francis Thomas Bacon reprend l'étude faite sur la PAC afin de réaliser un prototype d'une puissance de 1kW en 1953 puis 5kW en 1959 [84]. Celui-ci servira, près de 10 ans plus tard (Figure 33), de base pour d'autres modèles futurs créés dans le but d'alimenter du matériel spatial. Cette technologie a été mise de côté pendant près d'un siècle à cause du coût des matériaux pour sa fabrication, et aussi à cause du fort développement des autres technologies de générateur électrique.

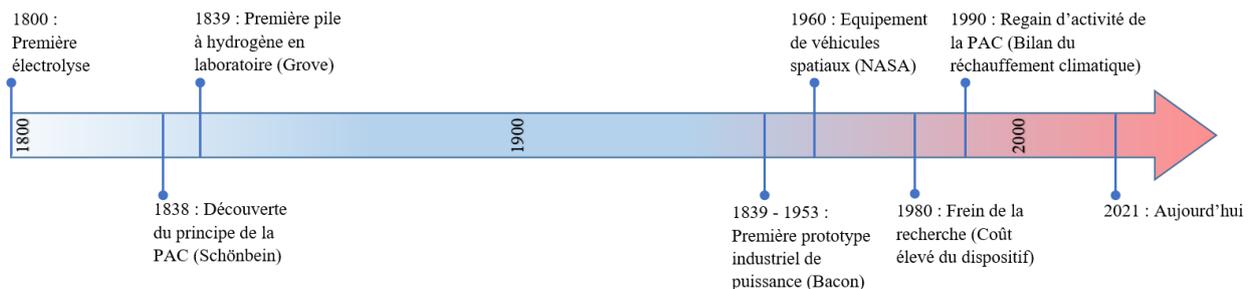


Figure 33: Frise chronologique

II.1.2 La Pile À Combustible Réversible à Membrane Echangeuse de Proton PAC-R

II.1.2.1 Introduction

La pile à combustible réversible, contrairement à une pile à combustible classique, possède deux modes de fonctionnement. Le mode générateur (mode Pile à combustible) permet, grâce à la combustion du dihydrogène, de fournir du courant électrique. Dans ce mode, le dispositif a la possibilité d'alimenter un système externe en énergie. Le mode électrolyseur quant à lui, permet la décomposition de molécules d'eau en atomes d'hydrogène et d'oxygène (mode générateur de dihydrogène et de dioxygène). Cela permet la conversion de l'énergie électrique et la sauvegarde de celle-ci en énergie chimique, plus facile à stocker.

Les équations bilans globales d'oxydoréduction (Eq. II-3) et (Eq. II-6), montrent bien le caractère réversible de cette technologie. Cependant, même si ces équations paraissent très simples, de nombreuses difficultés se mettent en place lors du passage d'un mode à l'autre, à cause de l'architecture de la technologie employée, et influent sur les performances globales d'une PAC-R.

En pratique, les systèmes PAC et électrolyseur sont souvent conçus séparément sous la forme de *Stack*, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'une association de plusieurs cellules élémentaires, et par la suite associées en un seul dispositif. Un empilement de cellules est nécessaire pour une alimentation plus adaptée en puissance pour une utilisation domestique ou industrielle [85].

Pour la technologie pile à combustible, cette association peut se faire de deux manières selon les besoins. L'association des cellules de PAC en série permet d'avoir un contrôle sur la tension en l'augmentant, tandis que la connexion des cellules en parallèle permet l'élévation de l'intensité. Il est bien évidemment possible de chercher à réaliser des combinaisons série/parallèle afin d'obtenir des caractéristiques de stack particulières. Cependant, dans le cas d'un *stack*, l'augmentation en courant ne se fait pas en connectant les cellules en parallèle, mais en augmentant la surface catalytique de celles-ci. L'association des cellules doit se faire sous plusieurs conditions afin d'avoir un fonctionnement correct du système. Elle doit permettre la bonne gestion des événements internes du dispositif électrochimique. Après l'assemblage d'un *stack*, celle-ci doit respecter les différents critères de sécurité, notamment à ce qui se rapporte à l'étanchéité pour éviter toute fuite de gaz.

En ce qui concerne les PEMWE, les premiers *stacks* étaient assemblés avec des connexions en parallèle, connexions reliant l'anode et la cathode de chaque cellule respectivement à l'anode et à la cathode de l'alimentation. De nos jours, cette technique a laissé place à une disposition en série des cellules, reliant ainsi l'anode de chacune d'elles à la cathode de la cellule voisine, et cela grâce à des connexions du type bipolaire (plaque bipolaire) [85]. L'avantage est une perte ohmique moins importante, car la liaison électrique entre chaque cellule se fait directement par le matériau de la plaque bipolaire. Elle offre entre autres la possibilité d'un dispositif plus compact.

II.1.2.2 Type de cellule réversible PEM

Il existe à l'heure actuelle deux designs de cellule permettant de combiner les deux modes de fonctionnement électrolyseur et PAC. L'une d'elles possède une architecture différenciée (Figure 34), c'est-à-dire que la partie s'occupant de l'électrolyse est dissociée de la partie PAC, et cela au sein de la même cellule (DRFC : *Discrete Regenerative Fuel Cell*). Cette technologie est actuellement en cours d'étude et de développement au laboratoire LE²P/EnergyLab. L'autre configuration, disposant d'une structure unifiée (Figure 35), fonctionne avec une seule AME (Assemblage Membrane Électrode) dont les électrodes sont bifonctionnelles, c'est-à-dire ayant la possibilité de fonctionner dans les deux modes (URFC : *Unitized Regenerative Fuel Cell*).

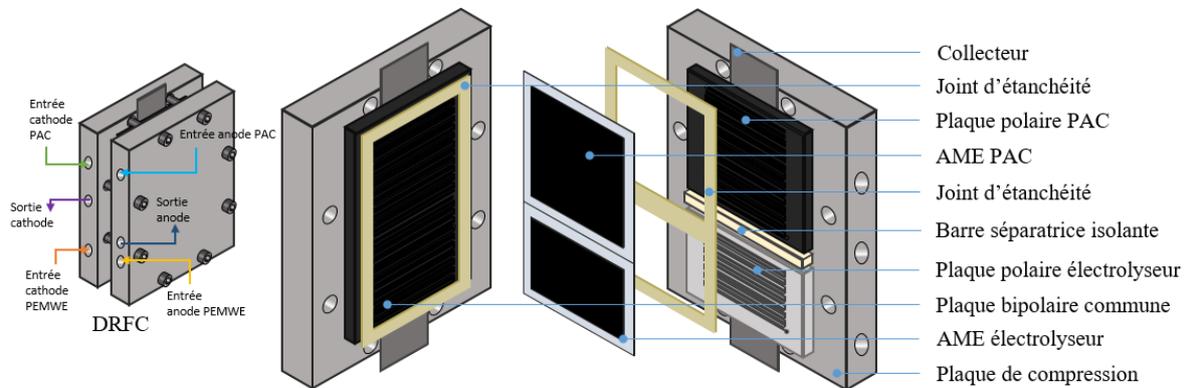


Figure 34: Cellule à deux compartiments (DRFC)

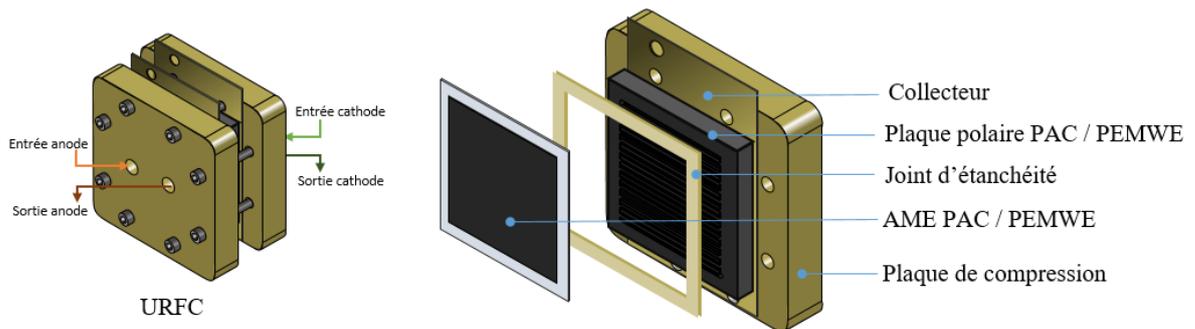


Figure 35: Cellule à un compartiment bifonctionnel (URFC)

Cependant, chacune des structures présente des avantages et des inconvénients. La cellule DRFC possède un système où les deux modes de fonctionnement sont séparés et peut fonctionner en mode pile et en mode électrolyseur indépendamment. En effet, l'avantage réside dans le fait que chacun des deux modes ne va pas directement influencer l'un sur l'autre. Un autre avantage survient lorsqu'une dégradation voire destruction de l'assemblage membrane électrode (AME) d'un des deux modes est faite (tant qu'il n'y a pas eu de *crossover* (trou dans la membrane causé par un défaut comme une

suppression à l'anode ou à la cathode)), le système peut toujours fonctionner dans l'autre mode. Cependant, l'inconvénient de ce système est la surface active de l'AME qui est partagée en deux (une partie pour chaque mode) réduisant la quantité d'énergie produite, si l'on compare pour une même surface active totale d'URFC. Pour une même surface active (surface de l'AME fonctionnelle), l'URFC ne divise pas celle-ci et combine les deux modes de fonctionnement pour une même surface. Cet avantage lui permet d'être plus petite et plus compacte aussi bien en termes de volume que de poids. Mais le fait que les électrodes fonctionnent dans le mode PAC et dans le mode électrolyseur, elles doivent maîtriser leur propre gestion fluïdique (liquide/gaz), surtout si le dispositif passe d'un cycle à l'autre. Assurément, lors de l'électrolyse, l'électrode du « côté oxygène » se retrouve immergée pour pouvoir dissocier les molécules d'eau. Lorsque le dispositif change de mode (passage du mode électrolyseur au mode générateur électrique), la précédente électrode se retrouve avec des molécules d'eau entravant l'accès aux molécules de dioxygènes vers la zone de catalyse générant ainsi une perte de puissance temporaire et se retrouve en situation de défaut de noyage. Un autre problème intervenant aussi dans la diminution de l'efficacité de la PAC est le phénomène de corrosion. En effet, lorsque plusieurs cycles (commutations entre le mode PAC et électrolyseur) sont effectués par le système, une dégradation des électrodes survient alors. Ce problème dégrade alors fortement les performances du mode pile. L'étude des cycles a été effectuée par S. Rabih et al. [86] et par Jing Shan et al. [87]. L'expérience a été testée sur une PEMFC-R du type URFC. S. Rabih a montré que les cycles de fonctionnement avaient une réelle influence sur les performances du dispositif en mode PAC. Pour un cycle, il a été montré que le fonctionnement n'était pas symétrique à cause des tensions en circuit ouvert différentes pour les deux modes (Figure 36).

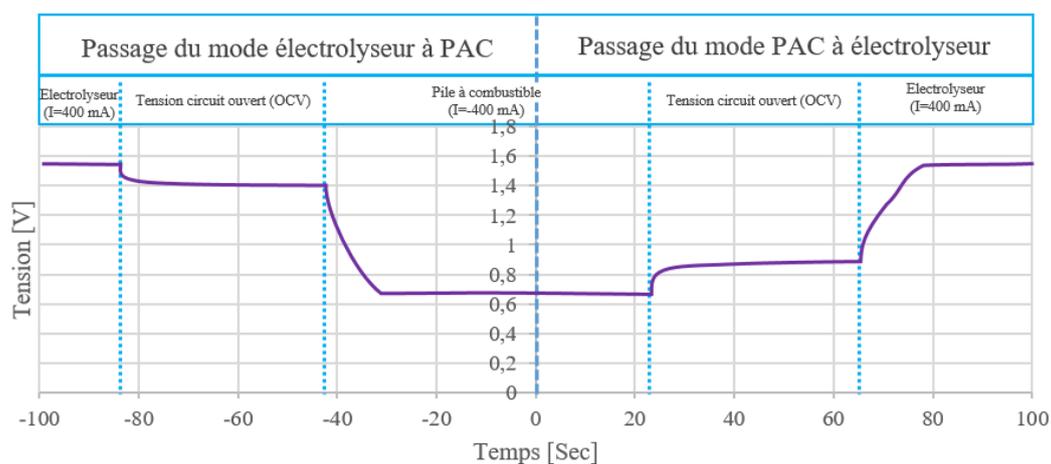


Figure 36: Courbe de tension du dispositif en fonction du temps pour un cycle de fonctionnement [86]

Il a été montré que chaque mode du système eût une réponse au comportement capacitif avec un temps de réponse plus ou moins long, avant une stabilisation de la tension. Hong Xiao et Al [88] ont étudié les effets du changement de mode d'une URFC. Lors de la commutation, le système passe par un régime

transitoire avant d'atteindre un état stationnaire. En effet, la température, les fractions de masse et la densité de courant en fonction du temps présentent les mêmes effets transitoires que la tension par rapport au temps. Après commutation de mode, ils ont noté que la température prenait plus de temps à atteindre un état stable que la densité de courant ou la fraction massique. Xiao a observé la variation de la température à travers chaque composant de l'URFC lors d'un changement de mode. Il montre que la température adopte un régime transitoire croissant et atteint un palier qui n'est pas le même suivant les constituants. Lors du démarrage en mode PAC, la température de chaque élément de l'URFC passe par un régime transitoire avant d'atteindre un état stationnaire différent pour chacune d'entre elles. Ils ont observé que les couches les plus exothermiques se trouvaient être la membrane et l'électrode à oxygène. En effet, les principales réactions les plus énergétiques se font du côté oxygène de la cellule. Ceci est dû à la polarisation d'activation et aux réactions de réduction exothermiques. Lors du changement de mode (passage en mode électrolyseur), la température de chacune des couches repasse par une période transitoire décroissante et se stabilise tous à approximativement la même température.

L'étude des systèmes de PAC-R est très intéressante et permet de comprendre la combinaison de deux systèmes communément séparés (PEMWE et PEMFC). Malgré cela, il est plus facile d'étudier les systèmes PEMWE et PEMFC séparément afin de débloquent des verrous technologiques leurs concernant, pour permettre l'amélioration indirecte de la pile à combustible réversible. Aujourd'hui, comparés au PEMFC, les PEMWE restent peu étudiés même si la recherche dans ce domaine commence à se démocratiser. Pour répondre à ce manque d'informations sur les électrolyseurs PEM, cette thèse expérimentale a été réalisée afin d'apporter des connaissances supplémentaires sur les PEMWE, et parallèlement, contribuer à l'optimisation du mode électrolyseur du nouveau concept de pile à combustible réversible à trois chambres développé au laboratoire LE2P Energy-Lab (la Figure 34 en est un exemple).

Dans la suite de ce document, l'état de l'art, les connaissances et les travaux réalisés se porteront principalement sur les systèmes d'électrolyseur PEM, et se sont appuyés sur plusieurs verrous aussi bien technologiques que scientifiques.

II.1.3 Chimie et thermodynamique de base des PEMWE

II.1.3.1 Calcul de base du système thermodynamique :

Afin de pouvoir décrire le système, un bilan d'énergie peut être dressé pour quantifier les énergies mises en jeu. Pour pouvoir calculer les tensions caractéristiques d'un électrolyseur, il faudra réaliser un bilan énergétique en manipulant les différentes équations de la thermodynamique. Le calcul de l'enthalpie libre de la réaction ΔG (appelé aussi énergie libre de Gibbs) mis en jeu doit alors être effectué (calcul du travail nécessaire pour la dissociation d'une molécule d'eau).

Soit la PEMWE d'énergie interne U évoluant spontanément d'un état 1 vers un état stable 2 (Figure 37).

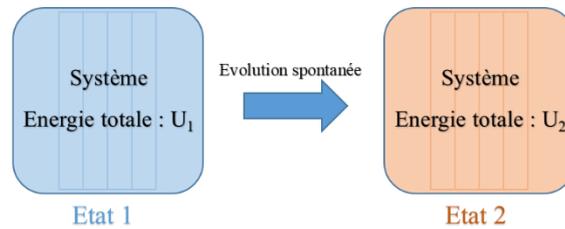


Figure 37: Evolution spontanée d'un système thermodynamique d'un état 1 à un état 2

Le premier principe de la thermodynamique montre que l'évolution d'un système fermé d'un état à un autre se fait en effectuant des échanges d'énergie sous la forme de travail (W) et de chaleur (Q) avec le milieu extérieur. Alors la variation d'énergie interne (ΔU_{Syst}) est la somme des énergies échangées :

1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{Syst} = W + Q \quad (\text{Eq. II-7})$$

$$\Delta U_{Syst} = U_{2\text{ Syst}} - U_{1\text{ Syst}} \quad (\text{Eq. II-8})$$

Le travail W représente les forces de pression subies par le système:

$$W = -PdV \quad (\text{Eq. II-9})$$

En remplaçant le travail W par son expression littérale dans l'équation, on obtient :

$$\Delta U_{Syst} = Q - PdV \quad (\text{Eq. II-10})$$

$$Q = \Delta U_{Syst} + PdV \quad (\text{Eq. II-11})$$

$$Q = U_{2\text{ Syst}} - U_{1\text{ Syst}} + P(V_2 - V_1) \quad (\text{Eq. II-12})$$

$$Q = U_{2\text{ Syst}} - U_{1\text{ Syst}} + PV_2 - PV_1 \quad (\text{Eq. II-13})$$

$$Q = (U_{2\text{ Syst}} + PV_2) - (U_{1\text{ Syst}} + PV_1) \quad (\text{Eq. II-14})$$

En effectuant un changement de variable, en écrivant l'équation de l'enthalpie:

$$H = U_{syst} + PV \quad (\text{Eq. II-15})$$

$$Q = H_2 - H_1 \quad (\text{Eq. II-16})$$

$$Q = \Delta H \quad (\text{Eq. II-17})$$

$$dH = dU_{syst} + PdV + VdP \quad (\text{Eq. II-18})$$

Si cette évolution est considérée comme un processus réversible, ΔU_{syst} peut-être décrit comme la somme de variation infinitésimale d'états intermédiaire (entre l'état 1 et l'état 2) qui implique une variation très petite d'énergie entre ces multitudes d'états intermédiaires. La très petite variation de l'énergie interne entre ces états s'écrit alors :

$$dU_{syst} = \delta W + \delta Q \quad (\text{Eq. II-19})$$

Le travail W représente les forces de pression et les forces électriques W_e

$$W = -PdV + W_e \quad (\text{Eq. II-20})$$

En remplaçant dans le premier principe, on obtient :

$$dU_{syst} = \delta Q - PdV + \delta W_e \quad (\text{Eq. II-21})$$

Il est possible d'exprimer la variation d'enthalpie en fonction du travail électrique :

$$dH = \delta Q - PdV + \delta W_e + PdV + VdP \quad (\text{Eq. II-22})$$

$$dH = \delta Q + \delta W_e + VdP \quad (\text{Eq. II-23})$$

En appliquant le second principe de la thermodynamique faisant intervenir la variation d'entropie :

$$\delta Q = TdS \quad (\text{Eq. II-24})$$

(La variation d'entropie sera positive, car lors de l'électrolyse de l'eau (qui est en générale sous forme liquide), il y a génération d'hydrogène et d'oxygène (gazeux) : changement d'état de liquide à gaz)

Si l'on considère que le système est réversible et qu'il ne subit aucune variation de pression et de température provenant de l'extérieur :

$$dH = \delta W_e + TdS \quad (\text{Eq. II-25})$$

Pour une transformation réversible à T et P constant, il est possible de faire intervenir l'enthalpie libre de Gibbs:

$$\delta W_e = dG \quad (\text{Eq. II-26})$$

$$dH = dG + TdS \quad (\text{Eq. II-27})$$

Ou en intégrant de l'état 1 à l'état 2 :

$$\int_{Etat\ 1}^{Etat\ 2} dH = \int_{Etat\ 1}^{Etat\ 2} dG + TdS \quad (\text{Eq. II-28})$$

$$\Delta H_{Syst} = \Delta G_{Syst} + T\Delta S \quad (\text{Eq. II-29})$$

• Calcul de l'énergie libre de Gibbs :

Contrairement à une PEMFC, les réactions chimiques internes d'une PEMWE sont endothermiques (l'enthalpie de la réaction est alors positive). Une partie de l'énergie thermique nécessaire est prélevée dans l'environnement extérieur ainsi qu'au sein des réactions de dissociation des molécules d'eau par électrolyse. Le fait de la décomposition de l'eau liquide en hydrogène et en oxygène à l'état gazeux, dont l'état énergétique est moins stable, implique une augmentation de l'entropie. Il passe alors d'un état énergétique à un autre plus élevé. Cette évolution peut être décrite par l'énergie libre de Gibbs. Si le système est considéré dans un environnement où la pression et la température sont constantes, la variation de l'énergie libre de Gibbs s'écrit alors :

$$\Delta G_{Syst} = \Delta H_{Syst} - T\Delta S \quad (\text{Eq. II-30})$$

Calcul de la variation totale d'enthalpie ΔH de la réaction:

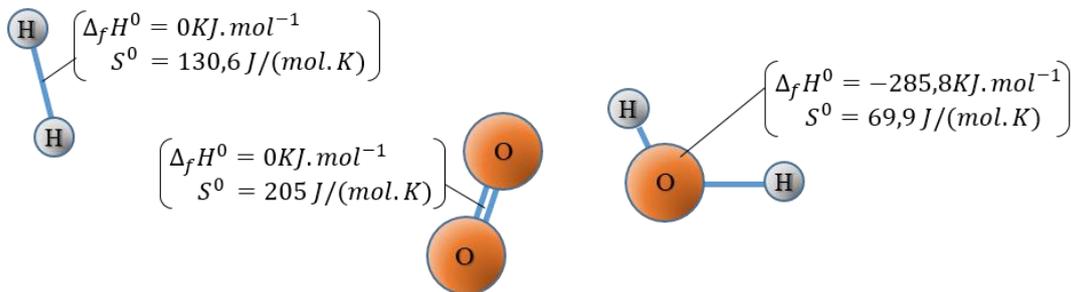


Figure 38: Enthalpies et entropies des espèces mises en jeu

D'après la loi de Hess, l'enthalpie de dissociation de la molécule d'eau dans le cas d'une PEMWE s'écrit:

Calcul d'enthalpie :	Calcul d'entropie :
$\Delta H = \sum_i \Delta_f H^0_{f,i(T)} \quad (\text{Eq. II-31})$	$\Delta S = \sum_i S^0_{i(T)} \quad (\text{Eq. II-33})$
$\Delta H = \Delta_f H^0_{H_2} + 1/2 \Delta_f H^0_{O_2} - \Delta_f H^0_{H_2O} \quad (\text{Eq. II-32})$	$\Delta S = S^0_{H_2} + 1/2 S^0_{O_2} - S^0_{H_2O} \quad (\text{Eq. II-34})$
$\Delta H = 0 + 0 + 285,8$	$\Delta S = 130,6 - 1/2 \cdot 205 - 69,9$
$\Delta H = 285800 \text{ J. mol}^{-1}$	$\Delta S = 163,2 \text{ J/(mol.K)}$

Dans les conditions CNTP (T=298,15 K), la variation d'enthalpie du système s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta H_{Syst} &= \Delta G_{Syst} + T\Delta S & \text{(Eq. II-35)} \\ \Delta H_{Syst} &= 285800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Potentiel sans les pertes entropiques (potentiel thermoneutre ou enthalpique) :

$$\begin{aligned}E^*_{H_2/O_2} &= \left| \frac{-\Delta H_{Syst}}{z \cdot F} \right| & \text{(Eq. II-36)} \\ E^*_{H_2/O_2} &= \frac{285,8 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} \\ E^*_{H_2/O_2} &= 1,481 \text{ V}\end{aligned}$$

Le potentiel thermoneutre correspond à l'énergie électrique équivalente à l'énergie chimique contenue dans la dissociation ou la formation de la molécule d'eau [89].

II.1.3.2 Phénoménologie et électrochimie de base des électrolyseurs.

Afin de pouvoir déterminer les différents phénomènes et les différentes énergies mises en jeu, il est important de poser les bases de l'électrochimie dans le cadre des PEMWE. En effet, l'énergie consommée par la PEMWE est basée sur le potentiel réversible, sur lequel agissent des processus électrochimiques, provoquant des pertes énergétiques. En effet, le potentiel réversible correspond à la tension idéale sans les pertes d'énergie [90].

- **Potentiel standard réversible E^0 :**

En prenant en compte les pertes entropiques, l'énergie de Gibbs peut alors être définie, afin de déterminer le potentiel standard réversible E^0 :

$$\begin{aligned}\Delta G_{Syst} &= \Delta H_{H_2O(liq)} - T\Delta S & \text{(Eq. II-37)} \\ |\Delta G_{Syst}| &= |-285800 - 298,15 \cdot (-163,2)| \\ |\Delta G_{Syst}| &= 237,142 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(Le fait que la variation de l'enthalpie libre vérifie $\Delta G_{Syst} < 0$ montre le caractère spontané de la réaction chimique).

Le potentiel standard réversible s'obtient alors par l'équation suivante :

$$E_{th}^0 = \left| \frac{\Delta G_{sys}}{z \cdot F} \right|$$

$$E_{th}^0 = \frac{237,142 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} \quad (\text{Eq. II-38})$$

$$E_{th}^0 = 1,229 \text{ V}$$

Il a été démontré que les réactions au sein d'une PEMWE sont endothermiques. En effet, cela est vrai en théorie, mais en pratique, une PEMWE libère de la chaleur. La chaleur libérée provient d'autres phénomènes irréversibles se produisant au sein de celle-ci, notamment par des pertes par effet Joules. Une partie de cette chaleur libérée est autoconsommée par l'électrolyseur afin d'alimenter les réactions d'oxydoréduction, énergie participant à la dissociation des molécules d'eau (Figure 39) [90].

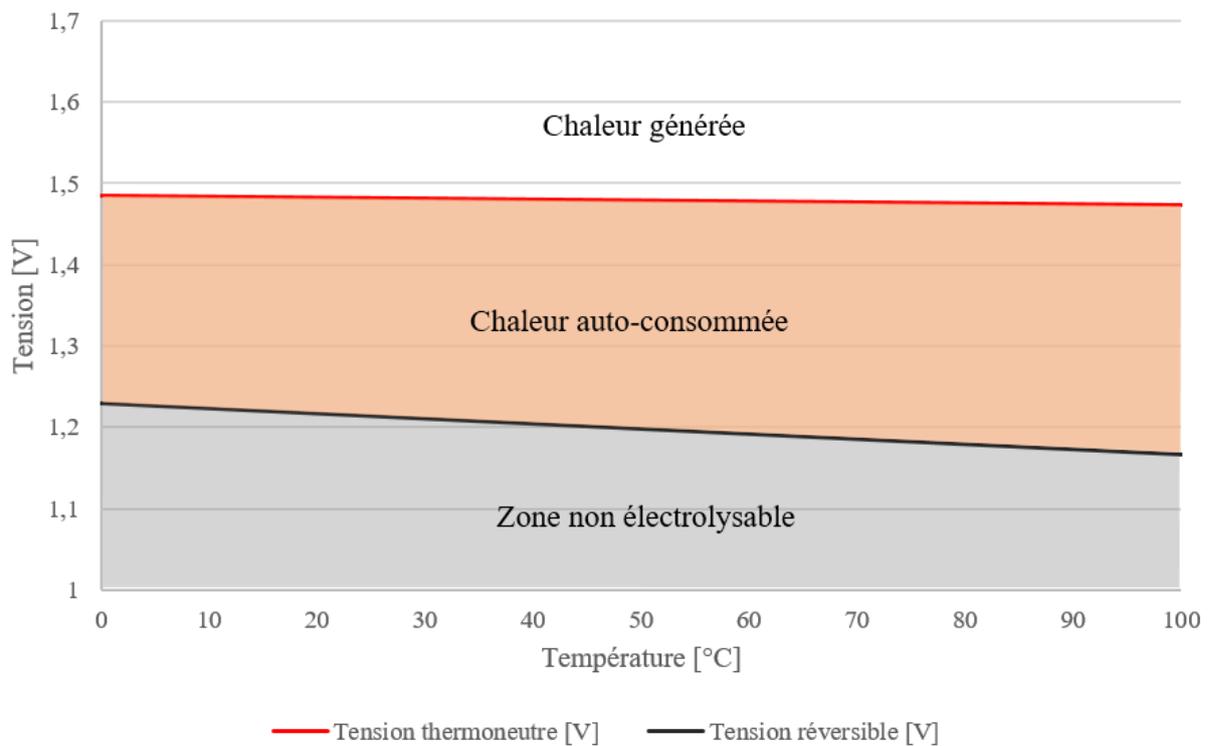


Figure 39: Chaleur au sein d'une PEMWE

- Potentiel thermodynamique (Potentiel de Nernst ou tension réversible) :

En pratique, le système en fonctionnement peut ne pas se trouver dans les conditions standards de température et de pression. La tension thermodynamique est alors définie, correspondant à la tension standard réversible dans d'autres conditions de températures et de pressions, qu'il est possible d'obtenir

grâce à l'équation de Nernst, faisant intervenir les activités des espèces ainsi que la température [91].

Une formulation générale peut être appliquée pour les PEMWE pour une réaction chimique du type:

$$\sum_i k_i \cdot \text{reactif}_i \rightarrow \sum_j w_j \cdot \text{produit}_j \quad (\text{Eq. II-39})$$

$$E_{th} = E_{th}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\prod_i a_{i_{\text{reactif}}}^{k_i}}{\prod_j a_{j_{\text{produit}}}^{w_j}} \right) \quad (\text{Eq. II-40})$$

Où $a_{i_{\text{reactif}}}$ est l'activité du réactif i , k_i le coefficient stœchiométrique du réactif i , $a_{j_{\text{produit}}}$ est l'activité du produit j , w_j le coefficient stœchiométrique du produit j

L'activité a de l'espèce chimique i peut s'exprimer par le rapport de sa pression partielle avec la pression standard :

$$a = \frac{p_i}{P_0} \quad (\text{Eq. II-41})$$

L'expression de E_{th} peut alors s'exprimer en fonction des activités ou en fonction des pressions partielles. Le potentiel thermodynamique pour une PEMWE peut alors s'écrire :

$$E_{th} = E_{th}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (\text{Eq. II-42})$$

Où E_{th}^0 est le potentiel standard réversible (V), R la constante des gaz parfaits, T la température (K), F la constante de Faraday (C/mol), a_{H_2O} , a_{H_2} et a_{O_2} sont respectivement l'activité de l'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène. La valeur de a_{H_2O} est égale à 1 si l'eau mise en jeu est sous forme liquide.

On peut également retrouver des expressions empiriques dans la littérature décrivant l'évolution du potentiel réversible en fonction de la température à pression atmosphérique [92].

$$E_{th} = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 9,84 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (\text{Eq. II-43})$$

- **Tension à vide**

Dans le cas d'un électrolyseur PEM, E_{th} correspond souvent à la tension en circuit ouvert E_{ocv} qui est approximativement égale à 1.23V (tension pour un courant nul aux bornes de la PEMWE).

II.1.3.3 Les polarisations (ou surtensions)

Le potentiel de Nernst est considéré comme la tension idéale du système dans d'autres conditions que les CNTP. En effet, lors du démarrage du système, plusieurs pertes de tension apparaissent. Lorsque la cellule est en fonctionnement, d'autres phénomènes ont lieu, limitant les performances du système. Ces phénomènes, appelés polarisations (η), sont des potentiels venant s'ajouter au potentiel en circuit ouvert dans le cas des PEMWE. Dans la littérature, trois surtensions sont relatées. Ces surtensions sont nommées surtension d'activation, surtension ohmique et surtension de concentration.

- **Polarisation par activations :**

Élevée dans les bas régimes de densité de courant ou au démarrage de la cellule, elle représente les pertes dues à la vitesse de la réaction électrochimique située sur l'interface électrode/membrane et aux processus de transfert protonique (Figure 56). Elle peut être décrite aussi par la quantité d'énergie utilisée pour les actions de dissociation et de recombinaison des réactifs.

Elle est décrite grâce à l'équation de Tafel définie à l'équation (Eq. II-44):

$$\eta_{activation} = \frac{R.T}{\alpha.z.F} \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (\text{Eq. II-44})$$

Avec α le coefficient de transfert de charge, j la densité de courant [A.cm^{-2}], j_0 la densité de courant d'échange [A.cm^{-2}]

- **Polarisation ohmique :**

Ces pertes concernent l'activité électronique, plus précisément les pertes obtenues lors du passage des électrons dans les divers matériaux conducteurs de la PEMWE. Elle concerne également la membrane, avec la participation de la conductivité protonique aux surtensions ohmiques. Celle-ci peut être décrite globalement par la loi d'ohm :

$$\eta_{ohm} = R_{totale} \cdot i \quad (\text{Eq. II-45})$$

Avec :

$$R_{totale} = R_{membrane} + R_{constituant} \quad (\text{Eq. II-46})$$

et :

$$R_{membrane} = \frac{l \cdot r_m}{A_{active}} \quad (\text{Eq. II-47})$$

Il est également possible de retrouver l'expression de la résistance membranaire écrite en fonction de la conductivité protonique :

$$R_{membrane} = \frac{l}{\sigma_{H^+}} \quad (\text{Eq. II-48})$$

Ici, l correspond à l'épaisseur de la membrane, r_m à la résistance spécifique de la membrane, σ_{H^+} à la conductivité protonique de la membrane et A_{active} la surface active de la membrane (r_m et σ_{H^+} qui sont fonction de la teneur en eau λ et de la température [93]).

La résistance membranaire $R_{membrane}$ est due au passage des protons à travers la membrane et la somme $R_{constituant} = (R_{électrodes} + R_{plaques\ bipolaires} + R_{collecteurs} + R_{LGDL} + R_{connecteurs} + \dots)$ est relative au passage des électrons par conductivité à travers les constituants du système.

- **Polarisation par concentration :**

Les pertes par concentrations sont dues à l'incapacité du système à avoir une concentration constante suffisante de réactifs, ce qui laisse apparaître un gradient de concentration. Lorsque l'électrolyseur se trouve en haut régime de courant, la vitesse de transport de masse (réactifs et/ou produits) vers les sites catalytiques est une des causes principales de cette surtension. Plusieurs phénomènes peuvent aussi contribuer à ce type de polarisation, comme par exemple la faible diffusion des réactifs à travers les LGDL (couche de diffusion liquide/gaz) ou bien la diffusion de masse entre le catalyseur et la membrane via le point triple.

La surtension de concentration peut se caractériser par l'équation suivante :

$$\eta_{concentration} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_l}\right) \quad (\text{Eq. II-49})$$

Avec i_l le courant limite [A], obtenu par la première loi de Fick et la loi de Faraday, qui correspond au courant maximal que peut atteindre la cellule [94].

- **Courbes de polarisation théorique**

Après avoir calculé les différentes pertes sur la tension idéale, l'expression de la tension réelle d'une PEMWE peut être retranscrite en regroupant les différentes surtensions au potentiel thermodynamique de Nernst [90].

La tension réelle théorique d'un électrolyseur $U_{Electrolyse}$ peut s'écrire alors en ajoutant les différentes polarisations au potentiel thermodynamique de Nernst (E_{th}) (Figure 40), ce qui donne l'équation suivante (Eq. II-50):

$$U_{PEMWE} = E_{th} + |\eta_{activation}| + |\eta_{ohm}| + |\eta_{concentration}| \quad (\text{Eq. II-50})$$

$$U_{PEMWE} = E_{th} + \left[\left| \left(\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \right) \right| + |(R_{totale} \cdot i)| + \left| \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \right) \right| \right] \quad (\text{Eq. II-51})$$

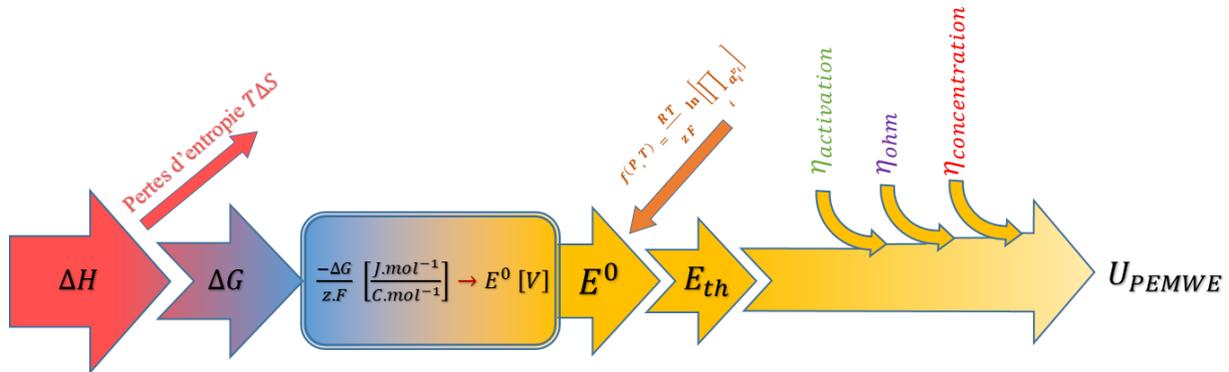


Figure 40: Schématisation des pertes d'énergie au sein d'une PEMWE

Après avoir établi le bilan énergétique, la tension peut être décrite en observant la courbe de polarisation de la Figure 41 :

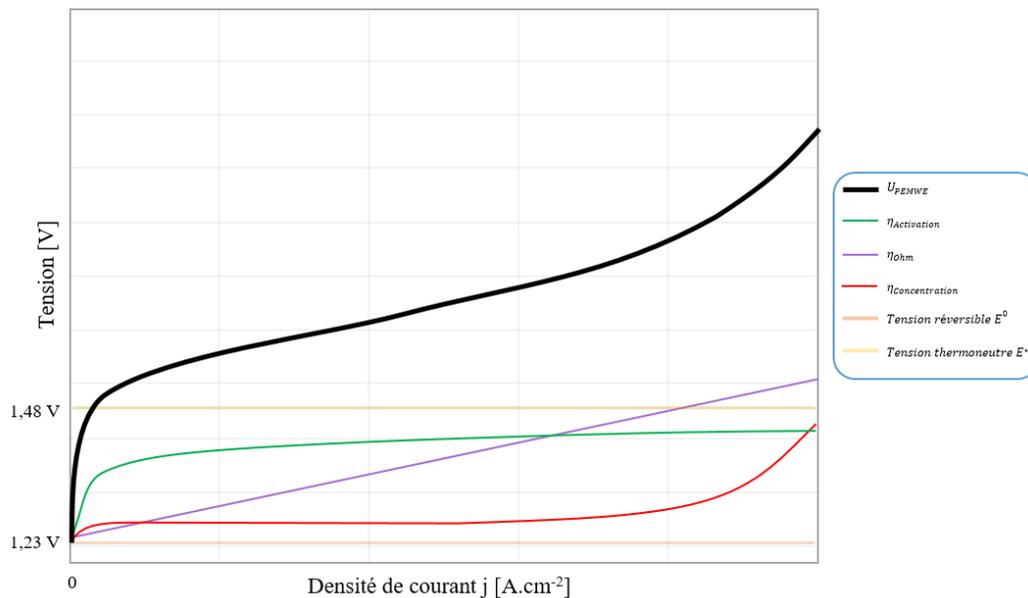


Figure 41: Courbe de polarisation théorique caractéristique de la PEMWE

- **Modélisation empirique**

Il est également possible de retrouver dans la littérature des formules empiriques pilotées par des paramètres contrôlant les différents aspects de la courbe de polarisation, simplifiant ainsi la modélisation des PEMWE. Malgré cette simplification, ces modèles ne mettent pas forcément

d'explication physique, se traduisant par une description mathématique des courbes de polarisation liées à l'observation de l'évolution de chaque paramètre sur différents points de fonctionnements.

Il existe des modèles pour PEMWE basée sur des expérimentations de plusieurs articles de la littérature, qui ont été énumérés et comparés par P. Olivier & al [95]. Un modèle semi-empirique proposé est celle de C. Darras permet également la modélisation des cellules PEMWE [67].

$$E_{PEMWE} = e + b \cdot \ln(J + j) - r \cdot J \quad (\text{Eq. II-52})$$

Où E_{PEMWE} est la tension aux bornes d'une monocellule PEMWE (V), e, b, j et r les coefficients à estimer et J la densité de courant (A/cm^2).

II.1.3.4 Courbes de polarisations réelles

Afin d'analyser les performances d'une cellule électrochimique, les courbes de polarisation permettent une étude qualitative rapide du système. Il devient très intéressant lorsque l'on souhaite comparer les performances en fonction de plusieurs paramètres, ou même entre différentes cellules. Le point intéressant de cet outil, c'est qu'il n'est pas intrusif, et permet une analyse d'après l'observation de la tension et de l'intensité du système. Certes, il ne permet pas de décomposer les différents processus électrochimiques internes comme le feraient d'autres outils comme l'analyse des spectres d'impédances électrochimiques, mais permet d'étudier l'impact de multiples paramètres sur les polarisations vues au début de ce chapitre. Les courbes de polarisation peuvent nous renseigner sur la valeur expérimentale de l'OCV, la qualité de l'activation des couches catalytiques, la variation de la résistance totale du système ainsi que le courant maximal que peut recevoir l'électrolyseur. Dans certains cas, il est même parfois possible de faire des déductions sur la qualité de la circulation fluidique dans les canaux de distribution des plaques bipolaires, traduite par un saut de puissance aux bornes de la cellule observable par un changement plus ou moins important de la pente sur les courbes de polarisation (Figure 42).

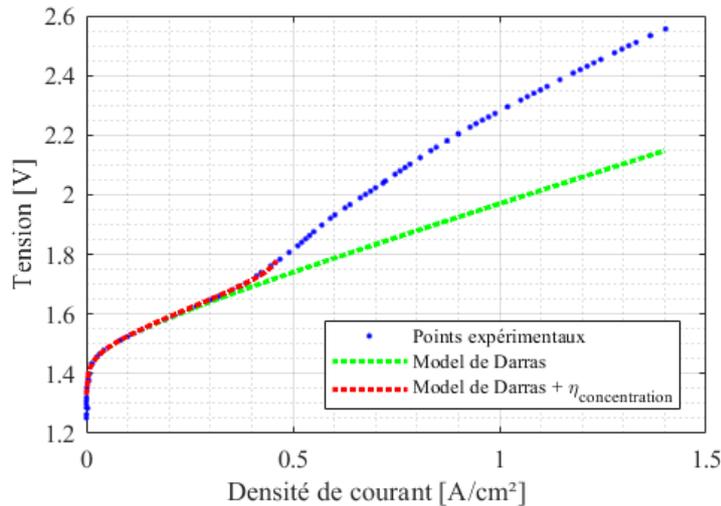


Figure 42: Courbe de polarisation expérimentale d'une monocellule PEMWE. Les graphiques présentent une comparaison entre une courbe obtenue expérimentalement et des modèles empiriques comme l'équation Eq. II-52 (Les expérimentations ont été réalisées à une température de cellule de 70°C. Les conditions opératoires ont été les suivantes (P anode et cathode=1 bar, débit anode et cathode : 0.05 L/min, surface active : 28cm²).

Afin de décrire la courbe de polarisation de la monocellule PEMWE, on posera que les basses densités de courant correspondent à des densités situées dans l'intervalle défini entre 0 A.cm⁻² et 0.3 A.cm⁻², les moyennes densités de courant entre 0.3 A.cm⁻² et 0.7 A.cm⁻² et les hautes densités de courant à des densités supérieures à 0.7 A.cm⁻². Ces plages de densités de courant correspondant à des plages de fonctionnement spécifique de l'électrolyseur. Ici, ce choix de découpage en plage de courant est semi-arbitraire, car il est à la fois fonction de l'évolution de courbes expérimentales obtenues lors des différentes campagnes d'expérimentation et des différents régimes bulleux observés et définis dans la littérature [96] [97]. Au regard de la courbe de polarisation expérimentale de la monocellule de PEMWE, elle est similaire à la courbe théorique de basse densité de courant. Son allure sur les moyennes et les fortes densités de courant reste atypique, comparée à la courbe théorique. En effet, on suppose que la cellule était en défaut de bouchonnement lors du changement de régime bulleux (coalescence des bulles), limitant ainsi le transfert de masse à travers la LGDL (*Liquid/Gas Diffusion Layer*). Il est possible de noter dans le cas de l'électrolyseur que les modèles sont limités lorsqu'un défaut de bouchonnement est rencontré (ici pour des densités de courant supérieures à 0.4 A.cm⁻²). En effet le modèle empirique de Darras (Eq. II-52) s'applique très bien à de faibles densités de courant, mais ne suffit pas à représenter l'ensemble de la courbe expérimentale, et cela même si on ajoute l'expression de la polarisation de concentration (courbe en pointillé rouge). On s'aperçoit alors qu'il manque un autre terme dans l'expression de la courbe de polarisation afin de représenter les pertes de performances pour des densités de courants élevés en cas de défaut de bouchonnement. Dans les prochaines parties du document, on tentera d'expliquer ce phénomène à travers d'autres techniques d'analyse, notamment par les méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), qui est une technique d'analyse plus

précise comparée aux courbes de polarisation. Il sera possible alors de relier directement le phénomène de défaut observé à l'aspect transfert de matière de la cellule PEMWE.

II.1.4 Technologie de pile à combustible réversible et d'électrolyseur

La technologie dont il a été question jusqu'à maintenant est constituée d'une membrane solide polymère en Nafion® échangeuse de protons (PEM), assemblée à une électrode anodique et une cathodique, fonctionnant à basse température dont la particule de transition est le proton. Il existe des technologies d'électrolyseur basées sur d'autres ions de transition incluant d'autres spécificités comme montrées dans le **Tableau II-3**:

Tableau II-3: Exemple de technologies d'électrolyseurs

Type	Electrolyte	Particule de transition	Combustible	T° de fonctionnement	Catalyseur
SOEC <i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i> Cellule d'électrolyse à oxyde solide	ScSZ	O^{2-}	CO_2 / O_2	200°C – 1000°C	Ni / MnO
Alkaline water electrolyser Electrolyseur Alcalin	(KOH)	OH^-	H_2 / O_2	70°C – 100°C	Ni, Pt, Pd
PEMWE <i>Proton Exchange Membrane Water Electrolyser</i> Électrolyseur à Membrane d'échange de proton	Nafion	H^+	H_2 / O_2	20°C – 90°C	Pt / IrRuO _x

Tableau II-4: Exemple de technologie de cellule réversible

Type	Electrolyte	Particule de transition	Combustible	T° de fonctionnement	Catalyseur
SORFC <i>Solid Oxide Reversible Fuel Cell</i> PAC Réversible à Oxyde Solide	(ZrO ₂)(Y ₂ O ₃)	O^{2-}	H_2 / O_2	500°C – 800°C	Ni-YSZ / LSM-YSM
PEMFC-R <i>Reversible Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> PAC réversible à Membrane d'échange de proton	Nafion	H^+	H_2 / O_2	20°C – 90°C	Pt / IrRuO

Les technologies énumérées dans le **Tableau II-3** et le **Tableau II-4** sont quelques exemples trouvés dans la littérature et elles ont toutes chacun des avantages comme des inconvénients. Celles-ci sont différenciables par leur gamme de températures, la nature de l'électrolyte, les combustibles et catalyseurs utilisés. Ils sont aussi différenciables par leurs déchets issus des opérations provenant des équations d'oxydoréduction. Ces systèmes ont chacun leur propre domaine d'application qui est en partie déterminé par les paramètres définis précédemment.

II.1.4.1 Géométrie de cellule

Dans la littérature, certaines cellules ont été conçues avec des topologies spécifiques afin de pallier certains problèmes rencontrés lors de l'étude des systèmes électrochimiques. Par exemple, des problèmes d'étanchéité causés par la dilatation des matériaux composant le système dû aux variations de la température sont souvent constatés. En effet, la forme géométrique d'une cellule électrochimique est très importante, pour les performances et le fonctionnement optimal de celle-ci, et le choix de celle-ci peut impacter les caractéristiques suivantes (liste non exhaustive) :

- Étanchéité de l'assemblage (surtout entre le compartiment anodique et cathodique)
- Impact carbone entre la fabrication des pièces et l'assemblage du dispositif
- Répartition de la température et de la pression dans la structure du système
- Propriétés mécaniques et électriques dues au dimensionnement
- Uniformité de la pression de serrage lors de l'assemblage
- Alimentation en réactifs et évacuation des produits
- Encombrement, volume pris par le système
- Performance globale du système
- Coût de fabrication

En effet, ces problématiques peuvent concerner tout type de cellule électrochimique, aussi bien les électrolyseurs que les piles à combustible. Les topologies qui seront listées par la suite peuvent être modifiées afin d'être transposées aux électrolyseurs PEM. La conception d'une nouvelle cellule doit prendre en compte ces différents critères afin de permettre un fonctionnement optimal.

- **Géométrie tubulaire**

Dans les années 1960, une société allemande du nom de Siemens Westinghouse développa une technologie de SOFC sous la forme de tube dont les pôles électriques en sont les deux faces (Figure 43). La constitution de ces tubes est basée sur celle des cellules électrochimiques classiques, c'est-à-dire la mise en sandwich de couches successives de PTL, de catalyseurs et d'un électrolyte.

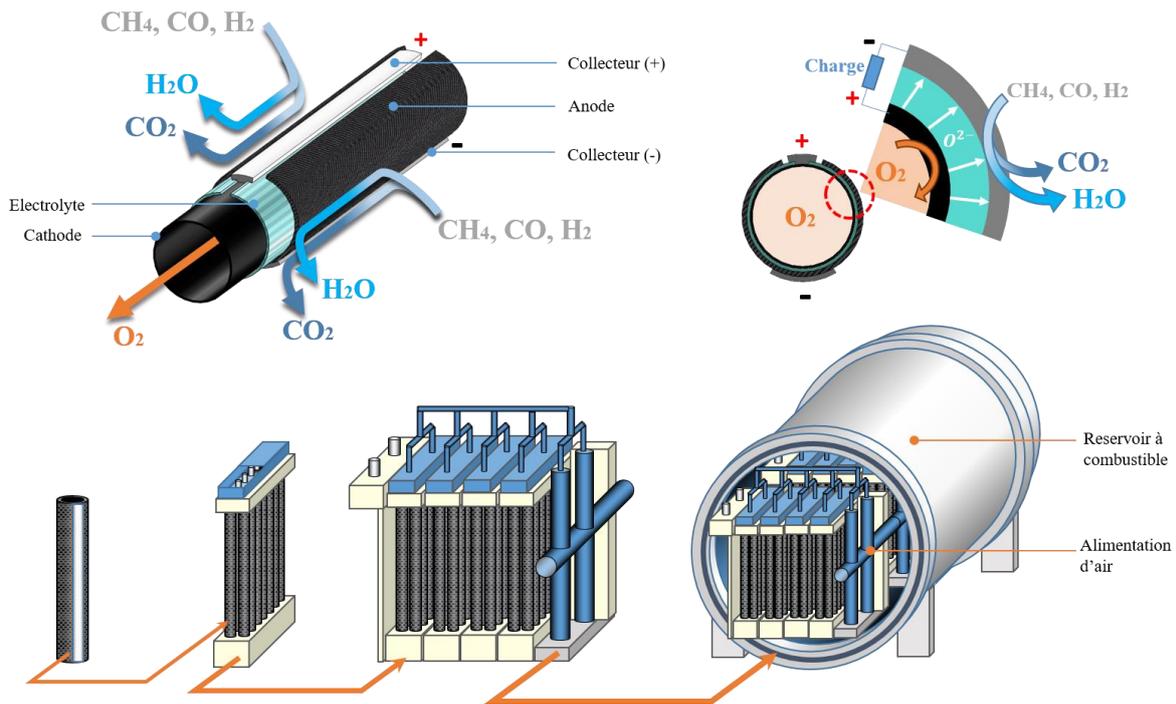


Figure 43: Exemple de technologie tubulaire développé par Siemens Westinghouse

Le fonctionnement global est le même (Réaction d'oxydoréduction, flux ionique d'une électrode à l'autre en passant par l'électrolyte, ainsi qu'un flux électrique reliant l'anode et la cathode traversant un système externe). Un avantage de cette technologie tubulaire est l'emplacement des joints d'étanchéité se trouvant aux extrémités des tubes, extrémités moins impactées par les contraintes thermiques, réduisant considérablement les problèmes de fuites dues aux contraintes mécaniques survenant lors des échanges thermiques. Les inconvénients de cette technologie sont son coût élevé de fabrication ainsi que sa faible puissance spécifique [98].

- Géométrie plane

La géométrie plane (Figure 44) est celle qui est la plus utilisée en pile à combustible et en électrolyseur. Elle offre par rapport à la technologie en tube une plus grande compacité permettant son amélioration sur plusieurs points. Un système plus compact est un système moins volumineux et moins massique, permettant de s'intégrer dans plus de domaines d'utilisation surtout lorsqu'il s'agit d'une utilisation embarquée sur des installations non stationnaires. Ce critère permet également des échanges thermiques plus simples entre les composants, réduisant ainsi les pertes de chaleur lors du fonctionnement et permettant également un fonctionnement dans une gamme de températures moins élevées. Si les échanges de chaleur sont optimisés grâce à cette topologie, les variations de température sont rapides, ce qui impose que chaque pièce, étant interconnectée entre elles, doive être résistante aux contraintes mécaniques.

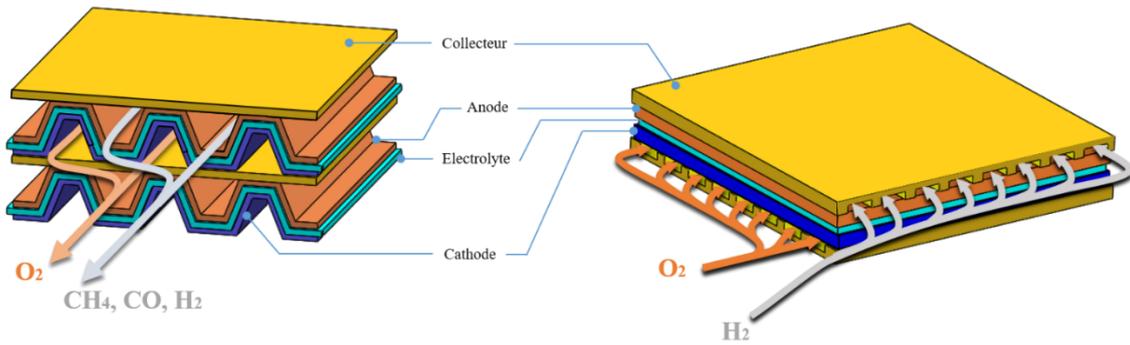


Figure 44: Possibilités de structure planaire pour la technologie PEMWE

II.1.4.2 Constitution détaillée d'une monocellule PEM standard

Dans cette partie, chaque composant constituant une cellule du type PEM (Figure 45) sera décrit afin de permettre une visualisation plus précise du rôle que chacun d'entre eux a dans le système.

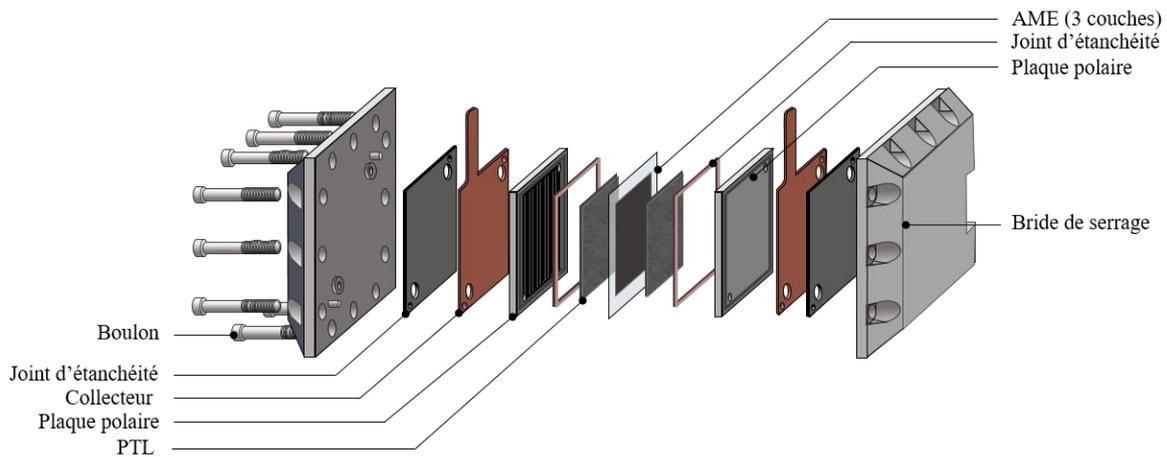


Figure 45: Vue éclatée d'une architecture possible d'unité symétrique PEMWE

II.1.4.2.1 Plaques de compression (brides de serrage)

Afin d'obtenir un assemblage compact des différentes pièces de la cellule, les plaques de compression (brides de serrage ou encore *end plates* en anglais) sont nécessaires (Figure 46), non pas uniquement pour la cohésion de l'ensemble, mais également à un ensemble de critères mécanique, électrique et fluidique.



Figure 46: Exemple de plaque de compression avec ses éléments de serrage.

En effet, lorsqu'un couple de serrage est appliqué sur l'ensemble des boulons de compressions, de légères déformations s'effectuent suivant la localisation des points de serrage, et dépendent également du couple de serrage, ainsi que le matériau et la géométrie des plaques. Ces déformations peuvent entraîner la diminution de l'étanchéité globale de la cellule, une augmentation des résistances de contacts, une non-homogénéité de la compression sur l'ensemble des pièces annexes pouvant avoir un impact sur la répartition fluïdique entre les plaques bipolaires et l'AME. Yu & al. montrent également que les déformations peuvent aussi intervenir lorsque les brides montent en température lors du fonctionnement du système [99]. Suivant la topologie des plaques, les variations en température peuvent provenir d'éléments de chauffe pour la régulation en température peuvent être intégrés sur celle-ci, ou bien des pertes par effet Joules provenant des éléments conducteurs voisins (ou dans le cas où les plaques de compression servent également de collecteurs de courant). Le choix du matériau pour les brides doit être fait en prenant en compte ces différents critères. Il se peut également que la fluïdique interne à la cellule soit en contact direct avec les brides, notamment vers les entrées et sorties des fluides. Le matériau des plaques de compression doit alors être également chimiquement neutre, afin de contaminer le moins possible les réactifs aux entrées anodiques et cathodiques de la cellule. De l'inox est généralement utilisé lors de la fabrication des plaques. Un autre critère important est le couple de serrage appliqué sur les plaques des compressions. En effet, comme énoncé précédemment, celui-ci participe à l'homogénéité de la pression appliquée sur l'ensemble des constituants de la cellule. Un couple de serrage trop faible peut entraîner des risques de fuite, surtout lorsque la cellule se retrouve en fonctionnement pressurisé. La force de contact entre les composants conducteurs d'électricité se retrouvant diminuée contribue à l'augmentation de la résistance de contact. Un couple de serrage important peut induire une déformation trop importante des plaques de compression et peut même causer la destruction de certains composants. Il est alors possible d'augmenter les performances en faisant le choix de la plage de couple de serrage adéquat [100].

II.1.4.2.2 Collecteur de courant

Le collecteur de courant, comme son nom l'indique, va récupérer les électrons du système. Celui-ci est l'interface électrique entre la cellule et l'extérieur. Il est chargé d'effectuer les échanges d'énergie électrique avec le système extérieur.

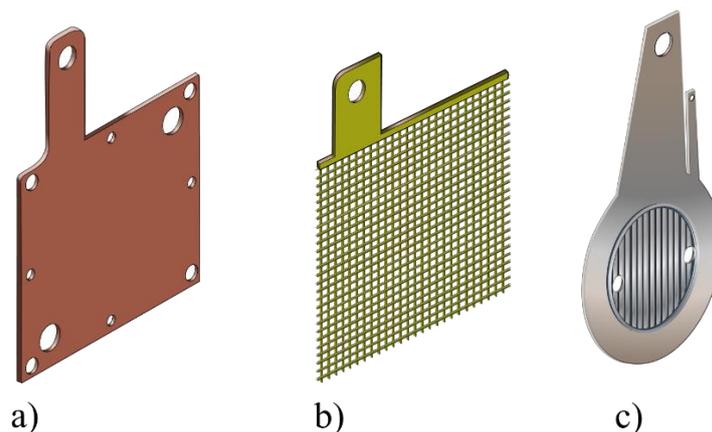


Figure 47: Collecteurs de courant (plaque (a), grille (b), plaque polaire collectrice (c))

Contribuant aux pertes ohmiques (pertes par effet Joule et résistances de contacts), ils doivent être conçus de telle sorte à ne pas diminuer les performances de la cellule. Leur conductivité électrique doit alors être bonne. C'est pour cela que les collecteurs de courants sont souvent des plaques métalliques post-plaques bipolaires (Figure 47 (a)) de faible résistivité électrique pour obtenir une faible résistance. Il est également possible de retrouver des plaques collectrices intégrant les canaux de distribution des plaques bipolaires (Figure 47 (b) et (c)). Dans ce cas, les plaques jouent à la fois le rôle de collecteur de courant et le rôle de plaques (bi)polaire. La résistance de contact entre ces deux composants généralement dissociés est donc supprimée, le coût de fabrication est réduit à un seul composant et le système se retrouve simplifié, réduisant par la même occasion les risques de fuite.

En général, lors du calcul de la tension réelle aux bornes d'une cellule, les faibles pertes relatives de ce composant sont négligées, et sont comprises dans la résistance globale R_{totale} se trouvant dans le calcul de la polarisation ohmique. Cependant, le choix de la méthode de conception de ce composant doit se faire en prenant en compte les critères de résistance mécanique, de conduction électrique et thermique pour un minimum d'impacts négatifs sur les performances globales du système. En effet, s'il y a défaut, lors de l'assemblage d'un stack, l'impact se retrouve multiplié par le nombre de monocellule empilées.

II.1.4.2.3 Plaques polaires (ou bipolaires dans le cas d'un stack)

Les plaques bipolaires sont des éléments de la cellule qui sont conçus pour la répartition des réactifs d'entrées sur les électrodes, tout en permettant l'évacuation des produits. Elles se placent d'une part et d'autre de l'AME afin d'alimenter à la fois la cathode et l'anode en réactifs. Pouvant se trouver

en milieu corrosif et diphasique (liquide et gazeux), les plaques polaires doivent rester imperméables aux liquides et aux gaz tout en étant insensibles aux réactions acides. Ce sont des plaques, constituées de canaux de distribution gravés à sa surface permettant de faire circuler à la fois les réactifs ainsi que les produits. Elles doivent également être faites de telles sortes à assurer la continuité électrique entre la PTL (*Porous Transport Layer*) et les collecteurs de courants. Sa composition doit alors répondre au critère de bon conducteur électrique. Il doit aussi bien conduire l'énergie thermique provenant des différentes réactions chimiques pour ainsi avoir un certain contrôle sur la chaleur de la cellule. Un revêtement d'argent, métal qui possède une très bonne conductivité électrique, est parfois utilisé afin de diminuer les pertes par effet Joules ainsi que de renforcer la structure face à la corrosion [101]. Le design des canaux de distribution joue également un rôle dans la continuité électrique entre la plaque polaire et la PTL (ou LGDL). En effet la surface de contact dépend entre autres de la taille des canaux, plus précisément de la taille des dents (espace entre les canaux). Leurs dimensions vont contraindre le ratio entre la surface de contact électrique entre la LGDL et la surface des canaux pour l'alimentation en réactifs et l'évacuation des produits, par rapport à la surface active.

Lors de l'assemblage d'un *stack*, l'ensemble des cellules le constituant sont comprimées entre les plaques de compressions, afin d'assurer la cohésion de l'ensemble, et son étanchéité. Durant cette opération, les plaques bipolaires subissent des efforts mécaniques de compressions. Si les plaques ne sont pas assez résistantes, cela peut entraîner leurs déformations, diminuant ainsi l'étanchéité, voir entraîner la destruction des plaques bipolaires. Pour un *stack* composé de plusieurs cellules, les plaques bipolaires sont des interconnexions entre les cellules, et assurent la continuité en apport de réactifs. Il est très important également que le matériau dont est faite la plaque soit stable chimiquement pour qu'elle ne réagisse pas lors des différentes réactions d'oxydoréductions.

Le choix de la topologie est également une caractéristique à prendre en compte. En effet, cela aura un impact sur la façon où le réactif est dispersé sur l'ensemble de la surface de la PTL, et également sur la façon où les produits issus des demi-réactions électrochimiques sont évacués. Pour une cellule, différentes géométries existent suivant la technologie et les conditions de fonctionnement. À la Figure 48 sont relatées quelques géométries de canaux les plus communes retrouvées dans la littérature:

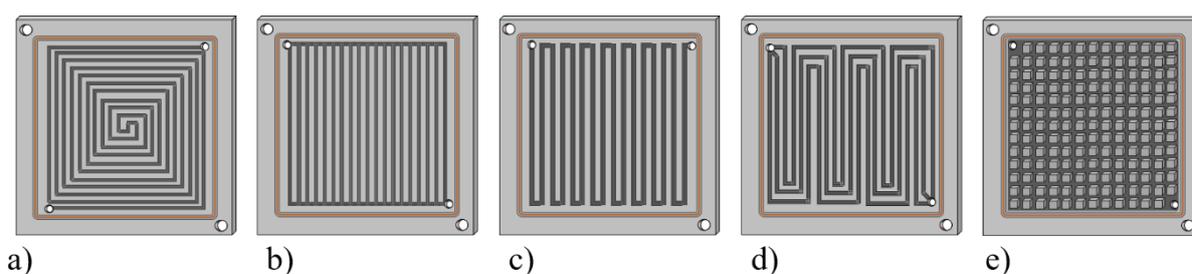


Figure 48: Quelques topologies de plaques polaires avec des canaux en spirale (a), canaux parallèles (b), simple serpentin (c), triples serpentins (d) et picots (e), pour PEMWE et PEMFC.

En effet, la topologie des canaux a un fort impact sur différents paramètres de l'écoulement diphasique à l'intérieur du compartiment anodique et cathodique. En effet, cet effet est visible sur les performances des PEMWE. Le design des géométries doit être conçu afin de répondre à plusieurs critères : la topologie doit empêcher l'accumulation de produit dans les canaux entraînant un bouchonnement en sortie, débouchant sur une cascade de défaut (diminution du transfert de masse, de l'alimentation en réactif, augmentation des polarisations...). Cet effet a été observé dans une étude réalisée par Jude O. Majasan et al. [97] en réalisant une comparaison entre une configuration du type parallèle (Figure 48 (b)) et une configuration du type serpentin (Figure 48 (c)) sur une PEMWE. De meilleures performances dues à une meilleure gestion fluidique sont mises en évidence dans la première configuration, montrant moins d'accumulation de gaz en sortie de canal, impactant positivement les performances de la monocellule testée. Ils ont également étudié l'impact de la profondeur des canaux à l'anode sur les performances des PEMWE, révélant qu'il existe une profondeur optimale et que les effets sont visibles dans les hautes densités de courant [102].

Le design doit permettre également la limitation des pertes de charge (souvent due aux angles formés par les canaux, absorbant une partie de l'énergie mécanique du fluide), une bonne capacité de dispersion des réactifs sur toute la surface de la LGDL tout en facilitant l'évacuation des produits.

Les problématiques de gestion fluidique dans le domaine des PEMWE ne sont pas tout à fait les mêmes que pour les PEMFC. En effet, du fait que les réactifs sont de nature différente (gaz pour les PEMFC et eau liquide PEMWE), certaines topologies adaptées en PEMFC ne le sont pas forcément en PEMWE. Un exemple, pour les canaux du type parallèle, la gestion des produits est plus efficace lorsqu'ils sont utilisés pour les PEMWE. En effet, ce type de configuration empêche l'accumulation des bulles, offrant plus de chemin pour l'évacuation.

II.1.4.2.4 Couche de diffusion (LGDL)

La couche de diffusion liquide/gaz (LGDL) ou encore PTL (*Porous Transport Layer*) sert, comme son nom l'indique, à la répartition des réactifs sur l'ensemble des couches catalytique.

La couche de diffusion, appelée aussi *backing* dans la littérature anglaise, a trois principaux objectifs : elle est chargée de répartir les réactifs provenant des plaques bipolaires le plus uniformément possible sur la couche catalytique, elle doit également pouvoir évacuer efficacement les produits issus de la réaction d'oxydoréduction et pour finir, elle doit assurer un contact optimal pour assurer la conduction électrique entre la plaque bipolaire et la surface de la zone active.

Ce composant est constitué, soit de tissu de fibre de carbone ou de papier de carbone traité pour le côté cathodique d'un électrolyseur PEM, soit de grains métalliques (Figure 49). Une étude a été effectuée par Yun Wang et Al. [103] pour le cas des PEMFC et a montré les différences entre les GDL

en papier carbone, et celle en tissu carbone. L'architecture interne du papier carbone montre une limitation du transport de masse dans un environnement humide à cause de la forte tortuosité de sa structure, et par rapport à un mauvais décollement des gouttes d'eau à la surface lisse de celle-ci formant un film d'eau en surface. Yun Wang a montré de meilleures performances du tissu carbone en milieu humide. En revanche, pour un environnement sec, le papier carbone présente de meilleures performances que le tissu carbone, car sa forte tortuosité permet une rétention d'eau suffisante afin d'humidifier la membrane et augmenter ainsi la conductivité protonique (baisse des surtensions ohmiques). Les deux types de GDL présentent cependant les mêmes performances sur des densités de courant faibles. Suivant ces constats tout en les transposant pour les électrolyseurs, il est préférable d'utiliser des LGDL métalliques pour les PEMWE, où les poreux sont noyés dans l'eau.

Les LGDL ont une structure qui doit permettre la bonne gestion des fluides réactifs ou produits lors des différents échanges entre la plaque bipolaire et la zone catalytique. Ces échanges doivent se faire uniformément sur toute la surface active, afin d'éviter des zones de surconcentration qui peuvent produire des pics de densité de courant, pouvant endommager la membrane. La LGDL permet aussi de protéger la membrane en atténuant les contraintes mécaniques dues aux propriétés géométriques des canaux des différentes plaques bipolaires, c'est surtout le cas pour les PTL métalliques utilisées pour les PEMWE.

Cette couche a également pour objectif la gestion des produits qui peuvent s'agglomérer à l'intérieur de celle-ci. Ce phénomène a pour conséquence d'obstruer le passage des réactifs ou des produits vers la zone de catalyse. Pour pallier celui-ci, les LGDL doivent posséder des propriétés hydrophillique dans le cas des PEMWE.

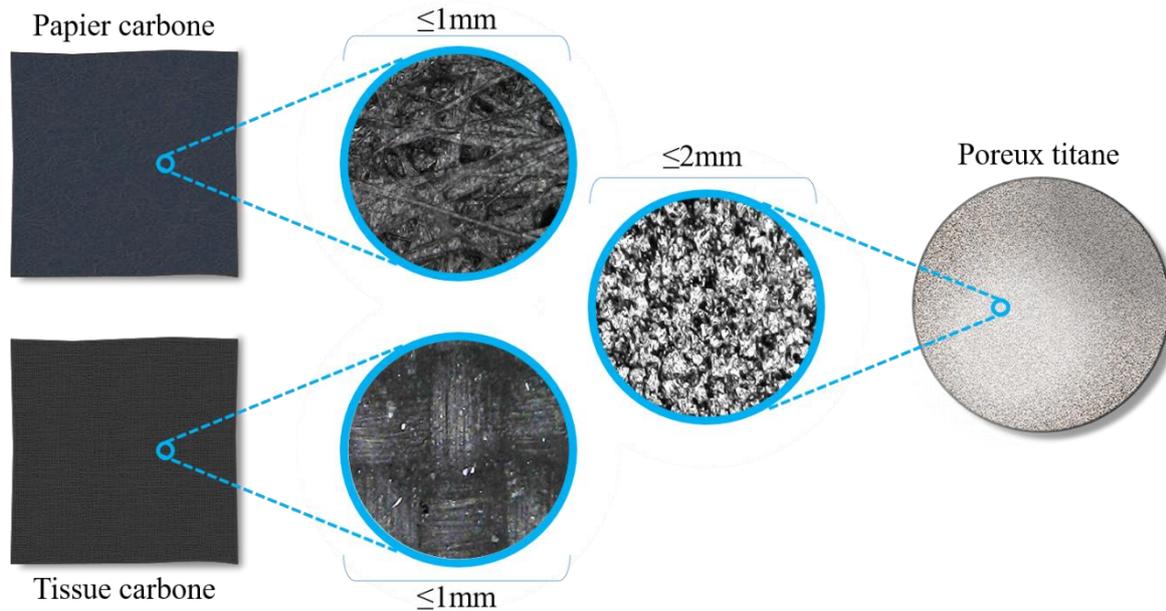


Figure 49: Types de PTL: Papier carbone, tissu carbone, poreux titane. (Les agrandissements ont été effectués au microscope numérique jusqu'à 500x).

Dans le cas des piles à combustible, les GDL sont recouverts de PTFE (Polytétrafluoroéthylène), matériau rendant la couche hydrophobe. Des études ont été menées pour voir les effets du PTFE sur la performance des cellules. En effet, T. Ioroi et al. [104] ont testé plusieurs GDL avec des charges en PTFE différentes, pour des URFC. Ils ont voulu étudier les performances du dispositif par rapport à la quantité de charges du PTFE. Ils ont montré que l'électrode à hydrogène chargée en PTFE n'avait pas vraiment d'influence sur les performances du mode pile ou du mode électrolyseur. Cependant, il a été montré que les performances du système étaient sensibles à la charge en PTFE dans l'électrode d'oxygène. En effet, dans le cas des URFC, l'électrode d'oxygène doit posséder une ambivalence, car il doit être à la fois hydrophile (pour l'absorption de l'eau afin d'effectuer les opérations en mode électrolyse), et hydrophobe (pour pouvoir libérer le passage des gaz réactifs à travers la GDL en mode pile à combustible). Les cycles de fonctionnement (alternance entre les modes pile à combustible et électrolyseur) ont été étudiés. Les résultats de T. Ioroi montrent l'obtention d'un fonctionnement stable du cycle URFC lorsqu'une quantité appropriée de charges de PTFE est utilisée sur la GDL (16 mg.cm^{-3}). L'efficacité d'aller-retour entre les deux modes est plus élevée pour de faibles charges de PTFE pour l'électrode à oxygène.

Dans le cas d'un électrolyseur PEM, il est fortement déconseillé d'utiliser du carbone comme matériaux des LGDL. En effet, lors de l'oxydation de l'eau pendant l'opération d'électrolyse, l'anode de la PEMWE devient un milieu corrosif. L'utilisation de carbone dans ce compartiment en contact avec l'oxygène contribuerait entre autres à la formation de monoxyde de carbone, polluant les sites catalytiques tout en les réduisant. Des LGDL solides en titane sont souvent utilisés dans ce cas, résistant

à la corrosion pour des gammes de fonctionnements en densité de courant élevé, aux contraintes mécaniques, offrant de bonnes propriétés pour celles-ci. Elles doivent cependant respecter d'autres critères pour un fonctionnement optimal. Des critères comme l'épaisseur, la taille des pores, la porosité du PTL doivent être pris en compte. En effet, ces points vont influencer directement le transport de matière entre la plaque bipolaire et l'AME, et par extension la surtension de diffusion comme nous le montre l'étude faite par J. Parra-Restrepo et al. [105]. Une faible résistance de contact pour éviter le maximum de pertes électriques, ainsi qu'une épaisseur optimale pour le transport de masse est également requise.

II.1.4.2.5 L'ensemble membrane/électrode, cœur des échanges électrochimiques

L'Association Membrane-Electrodes (AME) est le composant principal d'une PEMWE (Figure 50). C'est à l'intérieur de ce composant que les réactions chimiques principales d'oxydoréduction de la pile s'effectuent.

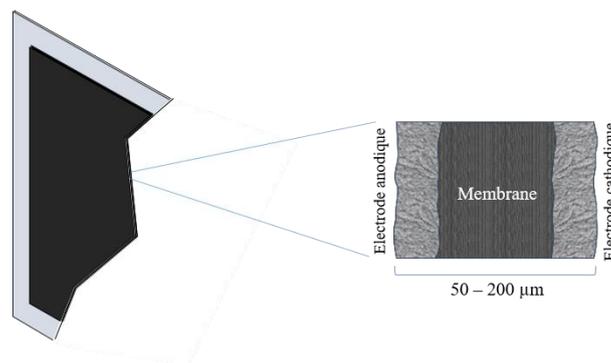


Figure 50: AME vue de coupe et vue schématique de côté

Une AME est composée de plusieurs parties fonctionnelles superposées. La membrane échangeuse de protons qui est le cœur de l'AME, est mise en sandwich entre l'électrode cathodique et anodique. Chaque électrode possède le catalyseur nécessaire aux réactions d'oxydoréductions. La fabrication peut se faire en incluant la GDL. Dans la littérature celle-ci peut être considérée comme faisant partie intégrante des électrodes, et le choix qui a été fait ici est de dissocier les termes d'électrodes et LGDL. L'assemblage de ces différentes couches peut se faire par plusieurs procédés dont les deux principaux sont l'association de plusieurs techniques d'assemblage et de traitement physico-chimique, présenté par Chao-Yang Liu et Chia-Chi Sung [106] représentés sur le schéma de la Figure 51:

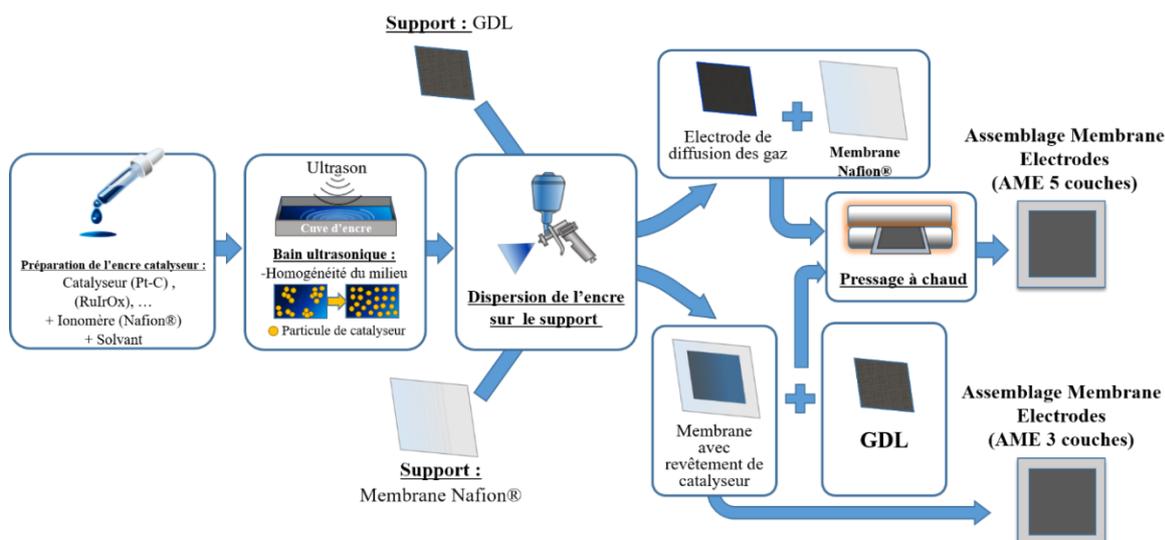


Figure 51: Présentation d'un exemple de procédés de fabrication d'une AME

Le rôle de l'AME est de permettre les différentes réactions d'oxydation et de réduction, tout en ayant une bonne conductivité électrique (au niveau des électrodes) et thermique. Elle doit aussi assurer une bonne isolation entre le compartiment anodique et cathodique afin d'éviter des problèmes de performances et de sécurité. Au niveau des caractéristiques actuelles de l'AME, celle-ci ne peut fonctionner qu'en basse température (entre 60°C et 80°C). Lorsqu'elle atteint une température supérieure à 80°C, une accélération de la dégradation de la durée de vie de l'AME est observée. En général, une température correcte du système peut aboutir à une durée de vie de 30000 à 40000 heures (environ 4 ans et demi). Son épaisseur peut varier entre 50 et 200 µm suivant le modèle d'AME.

- **Zone catalytique (ou zone d'activation ZA)**

La zone catalytique appelée aussi zone active est la couche de la membrane où s'effectuent les différentes transformations chimiques (Figure 53). Pour que les différentes réactions chimiques s'effectuent, les réactifs doivent être dans une zone de « triple contact » (point triple), c'est-à-dire qu'ils doivent être en contact à la fois avec l'électrolyte (grâce à un liant ionomère qui est en général du Nafion), le catalyseur et un support conducteur (pour le transport des électrons). Un point triple est illustré sur la Figure 52.

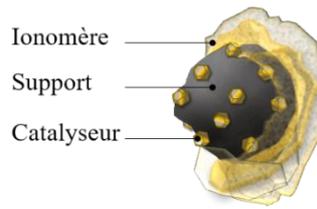


Figure 52: Agrégat de la zone active

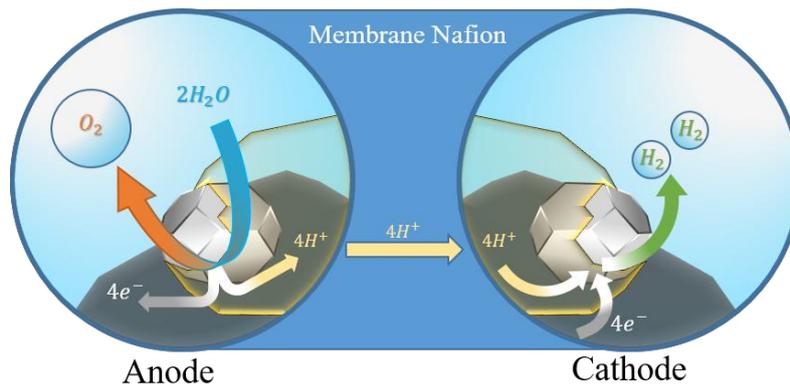


Figure 53: Point triple lors de l'électrolyse dans la couche catalytique anodique et cathodique

Les electrocatalyseurs actifs dans celle-ci permettent d'accélérer les réactions d'oxydoréduction qui s'effectuent au sein de la couche active. Actuellement, des couches catalytiques chargées en particules de platine, supportées par du carbone uniquement à l'électrode cathodique sont très utilisées en général lors de la conception des membranes échangeuse de protons des PEMWE.

Dans le cas d'une PEMWE, l'électrocatalyseur (Iridium/Oxyde de ruthénium par exemple) contenu dans celle-ci doit pouvoir casser les molécules d'eau en atomes hydrogènes et d'oxygène lorsqu'ils se mettent en contact par adsorption avec celui-ci. L'oxygène est libéré pendant qu'une étape d'ionisation intervient par la suite afin de transformer les atomes d'hydrogène en protons et en électrons. Les protons sont conduits vers la membrane à travers les liants ionomères et les électrons vers les bornes de la cellule grâce aux différents conducteurs électriques composant les différentes couches de celle-ci. Les protons obtenus pénètrent ensuite dans la membrane par désorption. Ce processus est décrit dans le schéma de la Figure 54. Toutes ces étapes composent le processus d'activation de l'électrode.

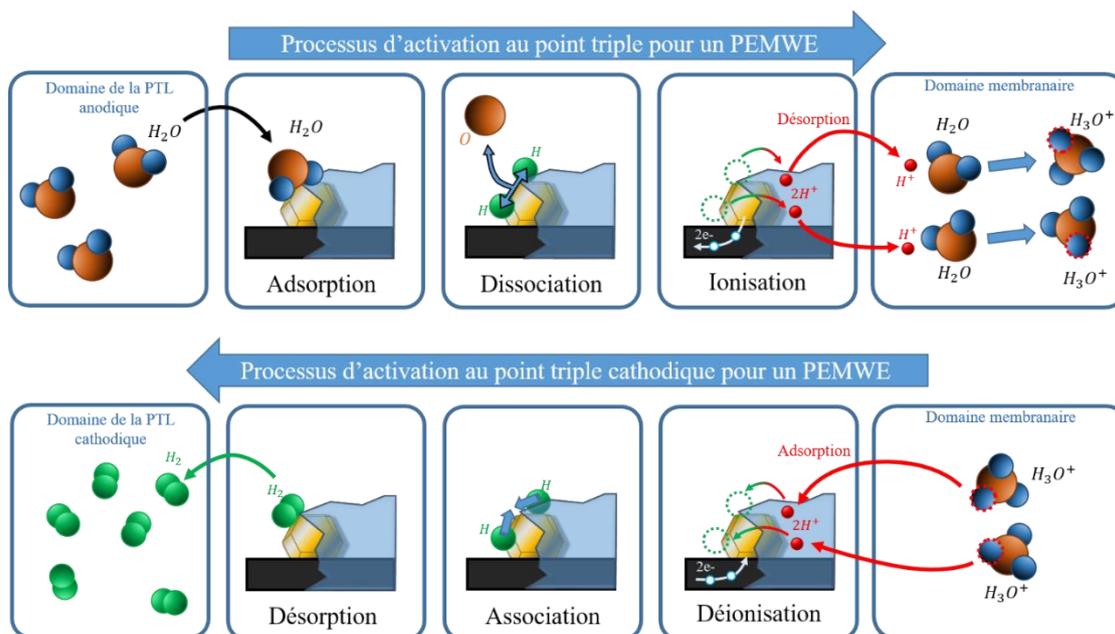
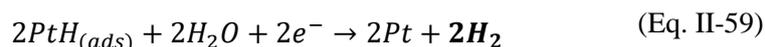
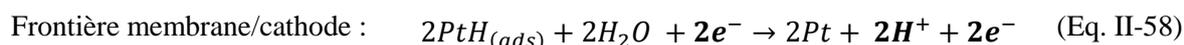
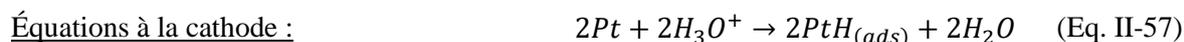
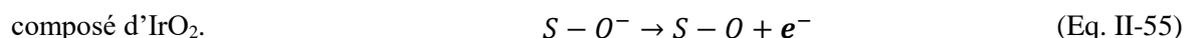
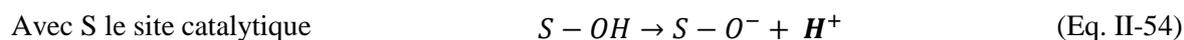


Figure 54: Processus d'activation: Adsorption des molécules d'eau jusqu'à la désorption des protons à travers la membrane et adsorption des protons par le catalyseur jusqu'à la désorption de l'hydrogène produite vers la PTL (PEMWE).

Le schéma de la Figure 54 montre que les équations simplifiées (Eq. II-3) ne prennent pas en compte les electrocatalyseurs pour permettre une lecture directe des entrées et des sorties utiles du système.

Les réactions chimiques complexes considérant le catalyseur sont les suivantes :

Processus d'oxydoréduction pour une PEMWE : Équations bilans complexes d'oxydoréduction d'une PEMWE. Le processus à l'anode est décrit par le mécanisme de Krasil'shchikov.



En effet, le platine, l'iridium et le ruthénium sont tous les trois des métaux nobles possédant une très bonne activité catalytique (pour l'oxydation ou la réduction), une bonne stabilité afin de résister à la désactivation (perte de la capacité du catalyseur à agir sur les liaisons moléculaires). Malgré tous ces avantages, ce sont des matériaux nobles qui coûte cher (environ 35 € le gramme de platine, 182 €/g pour

l'iridium et 12.3 €/g pour le ruthénium (en avril 2021)) augmentant considérablement le prix des membranes, et doit être par conséquent être utilisé en petite quantité. Des études ont été réalisées pour réduire la charge de catalyseur métallique dans les électrodes. Shao Zhigang et Al [107] ont montré, en concevant une électrode bifonctionnelle pour une PEMFC-R, qu'une structure d'électrode ayant une couche mince de catalyseur réduisait le chargement du catalyseur à $0,4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ minimisant ainsi les limitations ohmiques et les limitations dues au transport de masse. Il a été montré que le rendement du système pour des cycles de fonctionnement pile/électrolyse a été augmenté pour des électrodes (côté oxygène) avec 50% en poids d'IrO₂ et 50% en poids de platine noir.

L'application de la couche active sur la membrane peut être réalisée par une technique d'impression par transfert suivi d'un pressage à chaud de l'ensemble AME [108] comme vu précédemment à la Figure 51.

- La membrane ionique

La membrane ionique est la partie centrale d'une PEMWE. En effet celle-ci est la couche qui isole la partie anodique et cathodique du système. Elle joue le rôle d'électrolyte pour la cellule électrochimique. Les membranes actuellement utilisées sont réalisées dans un polymère spécifique, le perfluorosulfoné connu sous le nom commercial de Nafion®, dont la représentation moléculaire est donnée à la Figure 55. Créé par Dupont de Nemours et Co, ce polymère est très utilisé comme électrolyte dans les technologies membranaires pour les échanges ioniques basse température. Il existe notamment d'autres types de polymères pour la fabrication de membranes développées par des concurrents comme le Nepton (Ionics), l'Aciplex (Asahi chemical), le Selemion (Asahi Glass) ou encore le Neoccepta (Tokuyama) [109].

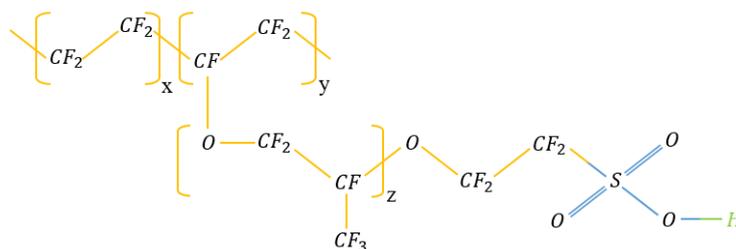


Figure 55: Représentation de la structure moléculaire du Nafion® lié à l'atome d'hydrogène

Le schéma de la Figure 55 montre que la molécule est composée de plusieurs parties : une matrice de perfluorocarbures (en jaune), un groupe sulfonate (en bleu), et un proton (en vert). Le proton (chargé positivement) se rattache au groupe sulfonate (chargé négativement) pour un équilibre des charges. Cette combinaison est essentielle au processus de transfert protonique.

II.1.4.2.5.1.1 Fonctionnement

Son rôle est d'effectuer le transfert des ions hydrogène (des protons) d'une part et d'autres de la cellule. Le transfert de protons se fait grâce aux molécules d'eau et aux molécules de trioxyde de soufre (SO_3^-) à l'intérieur de la membrane Nafion [110]. En effet, la membrane est constituée d'une multitude de pores d'échelle nanométrique (environ 4nm de diamètre en moyenne) reliée entre elles, formant un réseau permettant de laisser circuler le flux de proton par électrosmose (modèle de Gierke & al. [111]).

En effet, la transmission des protons se fait suivant les différents processus décrits sur les Figure 56, Figure 57 et Figure 58 :

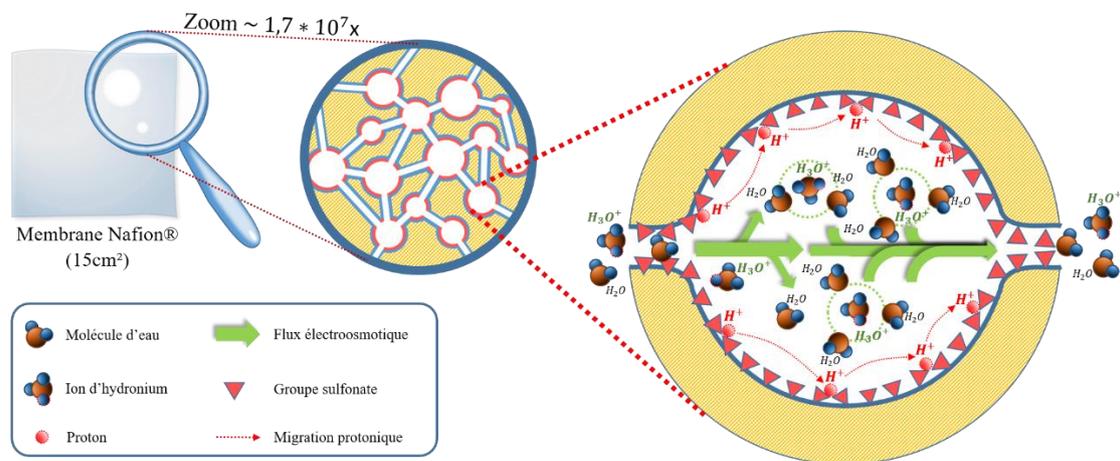


Figure 56: Schéma global du processus de transfert protonique

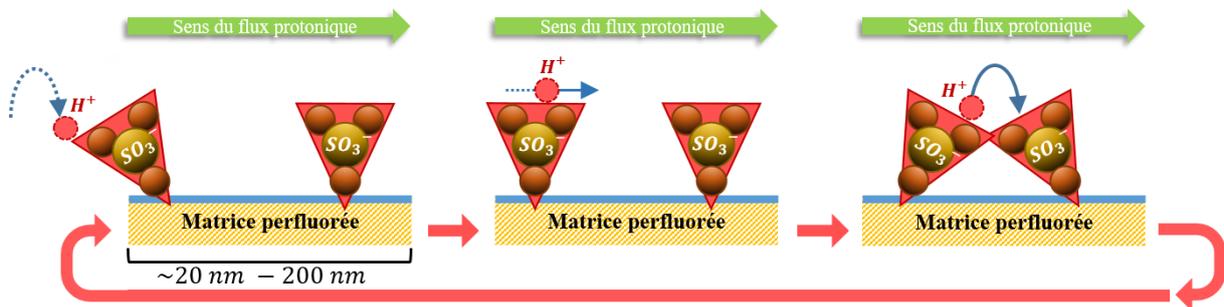


Figure 57: Transfert protonique par combinaison avec des groupes sulfonate pour la formation d'acides sulfoniques

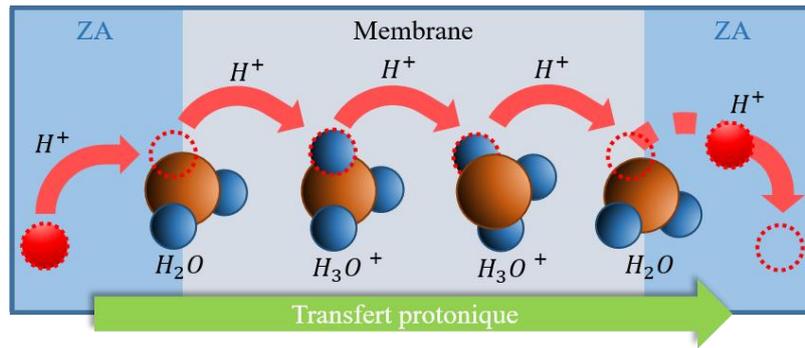


Figure 58: Transfert protonique par combinaison avec des molécules d'eau pour former des ions oxonium

Après l'opération de désorption des protons des sites catalytiques, les ions sont attirés à travers la membrane, afin de se combiner soit aux groupes sulfonates et de former de l'acide sulfonique (Figure 57), ou aux molécules d'eau contenue dans celle-ci pour obtenir des ions oxonium (H_3O^+) (Figure 58). Les protons circulent alors en passant de molécule en molécule jusqu'à la désorption vers les sites catalytiques.

La conductivité protonique de la membrane ne dépend pas seulement du nombre de pores la constituant, mais aussi de la conductivité des espèces chimiques liées au processus de transfert des protons [112] et de la concentration d'eau dans la structure poreuse de celle-ci (taux d'hydratation de la membrane λ). En effet, d'après G. Gebel [113], la géométrie de la structure du réseau évolue en fonction de la teneur en eau $\lambda_{eau} \%$ de la membrane comme montrée sur le schéma de la Figure 59.

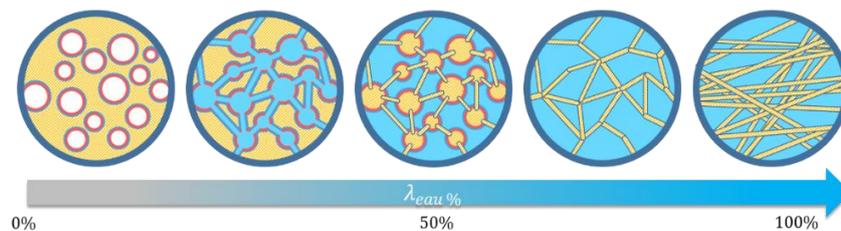


Figure 59: Évolution de la structure de la membrane en fonction de la teneur en eau (selon G. Gebel)

L'hydratation de la membrane est très importante pour garder le système en bonne santé et permet une bonne conductivité protonique [114]. En effet, lorsque la membrane s'assèche, lors d'un fonctionnement en forte densité de courant par exemple, la conductivité protonique chute, entraînant une hausse de la surtension ohmique, ce qui peut entraîner des fissures dans la membrane. C'est pour cela qu'en général (pour les PEMFC), que les gaz d'entrée sont humidifiés. Une membrane en fonctionnement possède une teneur en eau très inférieure à 50%. Dans le cas d'un électrolyseur, les réactifs d'apport sont de l'eau à l'état liquide ou à l'état de vapeur saturée. La membrane est alors

généralement bien hydratée et ne souffre pas de problèmes d'assèchement lors d'un fonctionnement normal.

Lors de l'assèchement, de l'hydratation, de la variation de la température et/ou de pression, la membrane subit de multiples déformations. Celle-ci doit alors résister aux contraintes mécaniques, car elle peut subir des perforations dues à plusieurs paramètres. En effet, les caractéristiques physiques du polymère varient en fonction des paramètres. Dans le cas d'une perforation, la séparation entre l'anode et la cathode n'est plus réalisée, et peut conduire le système vers un court-circuit, et créer un mélange important entre l'oxygène et l'hydrogène. La membrane doit idéalement laisser passer uniquement les protons et doit avoir une conductivité électronique nulle.

Les différents points vus précédemment permettent de mettre en évidence les différents critères afin d'avoir une membrane avec un fonctionnement optimal, celle-ci doit alors respecter plusieurs conditions : une faible conductivité électrique, une conductivité protonique supérieure à 10^{-2} S/cm, une bonne stabilité électrochimique et chimique, un bon fonctionnement à la température de fonctionnement, une bonne résistance mécanique, une imperméabilité aux gaz H₂ et O₂, une épaisseur la plus faible possible pour le transfert protonique, un faible coût de fabrication, une faible toxicité.

II.1.5 La fluidique des électrolyseurs PEM

Lors du fonctionnement d'un électrolyseur de type PEM, une dynamique d'écoulement se met en place au sein du compartiment cathodique et anodique. En effet, l'action d'électrolyse de l'eau génère du dioxygène à l'anode, et du dihydrogène à la cathode, créant ainsi un mélange d'eau et de gaz (écoulement diphasique). Les produits issus du processus d'électrolyse doivent être alors évacués de la PEMWE, afin d'assurer la bonne alimentation en eau et éviter le phénomène de bouchonnement.

Une circulation d'eau est en général imposée afin de faciliter l'évacuation de l'oxygène et de l'hydrogène (avec un contrôle sur le débit). La gestion de l'alimentation de la surface catalytique en eau et l'évacuation des gaz sont difficiles, surtout à l'anode, car un équilibre entre l'apport en eau à la MEA et l'échappement de l'oxygène produit doit être atteint pour un fonctionnement optimal. À la cathode, la circulation d'eau sert principalement d'aide pour l'évacuation de l'hydrogène. La circulation fluidique à l'anode quant à elle, sert à la fois pour apporter de l'eau à l'AME et pour le transport des bulles d'oxygène produites vers la sortie de la PEMWE, ce qui fait principalement de l'anode le côté limitant de la PEMWE. Ce phénomène a déjà fait l'objet de plusieurs études se trouvant dans la littérature, et a été observé et étudié chez les électrolyseurs PEM notamment par Aubras et al. [115] ainsi que O. Majasan et al. [97].

II.1.5.1 Les régimes bulleux

Suivant le point de fonctionnement de la PEMWE, celle-ci va générer plus ou moins de gaz, ce qui, lié au flux d'eau, va créer des régimes de production d'oxygène ou d'hydrogène suivant la puissance électrique apportée au système. Les performances de l'électrolyseur se retrouvent alors fortement dépendantes de ces régimes bulleux, qui influencent alors le comportement du transfert de masse et de la surtension ohmique [116]. Il est possible d'observer plusieurs régimes fluidiques pour les électrolyseurs PEM (Figure 60).

Monophasique	Régimes diphasiques				
Sans bulles	Bulles non coalescées	Bulles coalescées			
Eau 	<i>Bubbly</i> 	<i>Bubbly flow</i> 	<i>Slug flow</i> 	<i>Churn flow</i> 	<i>Annular flow</i> 

Figure 60: Tableau répertoriant les régimes fluidiques d'un électrolyseur PEM

Lorsque le régime fluidique est monophasique (présence d'eau uniquement), le processus d'électrolyse n'est pas enclenché (cellule PEMWE non alimentée ou à l'OCV). Il n'y a pas de production de bulles dans les compartiments anodique et cathodique.

Lorsqu'on augmente la puissance en entrée de l'électrolyseur, de petites bulles se forment, mais ne se coalescent pas beaucoup, car leurs diamètres sont encore insuffisants pour suffisamment enclencher le mécanisme de coalescence. Elles restent souvent adsorbées aux surfaces comme la LGDL par exemple. Ce régime se situe principalement en basses densités de courant. Lorsque la production de gaz s'intensifie (lors de l'augmentation de la puissance électrique), après une phase transitoire où le *Bubbly* non coalescé et le *Bubbly* coalescé occupent le même régime, de plus en plus de bulles arrivent à se coalescer et à se détacher de la surface de la PTL pour être évacuées. Au régime *Bubbly flow* coalescé, les bulles sont plus grosses et plus sphériques, leur point de contact avec la LGDL se retrouve également réduit. Elles sont moins nombreuses et sont plus facilement évacuées par le débit d'eau.

Lorsque la production de gaz devient importante, l'évacuation de celui-ci est de moins en moins efficace. Le processus de coalescence est très présent, et de longues bulles allongées prenant la forme des canaux apparaissent (*slug flow*). Le transfert d'eau vers les sites catalytique se fait avec difficulté. Les cas critiques, le régime *churn et annular flow* ne sont pratiquement jamais atteints, car il est difficile d'avoir un équilibre suffisant entre l'apport d'eau à l'AME et l'évacuation des gaz, pour avoir une aussi forte production gazeuse.

II.1.5.1.1 La problématique du bouchonnement

Comme il a été vu dans la partie II.1.4.2 *Constitution détaillée d'une monocellule PEM standard*, plusieurs composants participent à la gestion de l'écoulement, principalement les LGDL et les plaques polaires (canaux de distribution). En effet, le fonctionnement d'une PEMWE sera contraint par la qualité de la gestion du fluide diphasique. En cas de mauvaise gestion, cela peut générer des bouchons de gaz. Le bouchonnement survient lorsque trop de gaz est présent dans les canaux de distribution des plaques bipolaires. Il est possible de distinguer plusieurs types de bouchonnement (Figure 61).

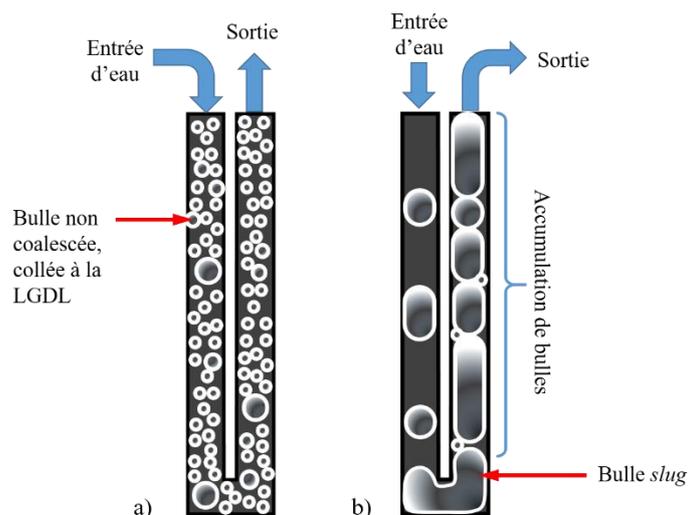


Figure 61: Schéma d'exemples de bouchonnement par recouvrement du *bubbly* (a) et bouchonnement par accumulation bulleuse (b)

Le bouchonnement par accumulation (Figure 61(b)) peut survenir lorsque la vitesse de production de gaz est très inférieure à la vitesse d'évacuation des gaz. Il se produit alors une accumulation de bulles à la sortie de la PEMWE. Il dépend également de la géométrie des canaux de distribution des plaques polaires comme le montre l'étude d'O. Majasan et al. [97], qui ont testé plusieurs topologies de canaux en observant le comportement des bulles à l'anode. Leurs observations montrent que les plaques polaires possédant un seul canal (serpentin par exemple) étaient propices à ce type de bouchonnement.

Un autre type de bouchonnement est le bouchonnement par recouvrement (Figure 61(a)), qui concerne les bulles passant sur la surface de la PTL et également les régimes où une forte densité de bulles adsorbées est répartie sur la surface de la LGDL, entravant l'accès en eau à l'AME.

Un outil assez sensible à la détection de bouchonnement est le tracé de courbes de polarisation. En effet, le bouchonnement (ou diminution en apport de réactif) se traduit souvent par des variations de la pente de la courbe de polarisation, se traduisant par une augmentation anormale de celle-ci (formant parfois des pics sur la courbe de polarisation dus à des cycles de bouchonnement / débouchonnement (Figure 62)).

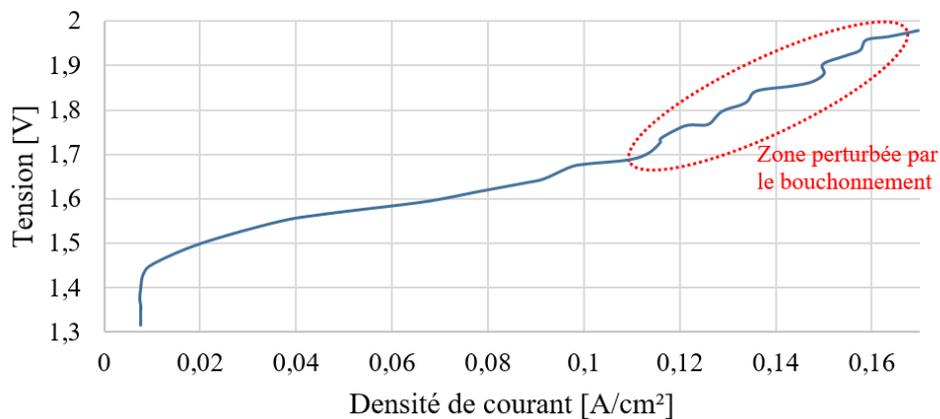
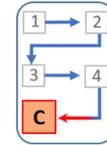


Figure 62: Tracé d'une courbe de polarisation perturbée par le bouchonnement anodique.

Effectivement, il est possible d'associer cela à une augmentation de la polarisation de concentration, car la fraction massique en eau à la surface catalytique se retrouve diminuée à cause du mauvais apport en eau due au bouchonnement. Il devient alors intéressant d'étudier ce phénomène au sein des systèmes PEMWE, afin de voir quels paramètres peuvent intervenir afin de prévenir le bouchonnement.

II.2. Conclusion

Conclusion du chapitre II



Ce chapitre englobe les principes de base pour la compréhension des cellules électrochimiques du type PAC-R et PEMWE. Les explications, théoriques dans l'ensemble, ont été faites avec l'appui d'éléments pratiques très présents dans la littérature. Il a été montré que le bon fonctionnement de ce type de système est basé sur la maîtrise des échanges internes dépendant de multiples phénomènes régis par la topologie et les conditions de fonctionnement externes. Afin de mieux comprendre leur fonctionnement, des modèles ont été développés pour tenter de décrire la physique de ces systèmes, et de mieux appréhender les phénomènes internes se produisant.

Il a été abordé différentes technologies existantes, avec leurs avantages ainsi que leurs inconvénients pour chacune d'entre elles. La comparaison entre chaque morphologie existante de cette technologie met en avant plusieurs éléments afin de permettre l'amélioration globale des systèmes électrochimiques et ainsi de faire un choix judicieux de composant pour permettre un assemblage optimal. En effet, il a été mis en évidence le rôle de chaque composant dans les performances globales des cellules PEMWE. Cette optimisation s'articule également sur plusieurs points : rendre la technologie plus performante en réduisant les effets de polarisations, en jouant sur les paramètres externes du système (température, pression, débit) ainsi que sur le design des composants. Réduire le coût de la technologie en simplifiant les composants tout en utilisant des matériaux moins coûteux (recherche et synthèse de catalyseurs à base de métaux moins chers, standardisation des pièces, simplification du design pour la fabrication), en optimisant l'épaisseur de chaque composant de la cellule (permet de d'utiliser moins de matière tout en rendant la technologie plus compacte). Il est également important d'obtenir une empreinte carbone la plus minime possible pour la fabrication (composants fabriqués localement) et en fin de vie (privilégier les matériaux recyclables, recherche de procédés plus efficace lors du traitement des AME usagés).

Il est difficile de réunir tous ces critères à la fois, car il faut parfois faire intervenir des entreprises extérieures pour certaines pièces, car le service n'est pas forcément disponible localement (c'est le cas par exemple des AME où la fabrication industrielle pour le moment se fait en dehors de la France). C'est le cas également de La Réunion où beaucoup de services sont situés hors du territoire, obligeant alors de traiter avec l'extérieur (augmentant au passage le coût global du service notamment dû au transport et à l'importation des pièces). Un compromis doit alors se faire entre chaque critère cité précédemment afin d'obtenir une technologie de cellule viable, pouvant se démocratiser plus facilement tout en ayant un impact environnemental le plus faible possible lors de sa fabrication.

II.3. Objectif de la thèse

Orientation des travaux et du manuscrit de thèse



L'objectif fixé ici est d'apporter une contribution positive en termes de connaissances aux systèmes combinant la pile à combustible et l'électrolyseur du type PEM. La direction de ces travaux de thèse s'oriente vers l'étude et l'analyse des systèmes d'électrolyse à membranes échangeuse de protons PEMWE (*Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer*). Ce présent manuscrit relatara tous les travaux effectués lors du cursus de doctorat. L'importance du développement du secteur hydrogène a été mise en avant dans un premier temps, en insistant sur la nécessité de développer le stockage de l'énergie électrique et toutes les difficultés rencontrées dans ce secteur de recherche. La description des systèmes électrolyseur et pile à combustible a été réalisée afin d'appréhender plus facilement les sections suivantes, qui concernent l'analyse et les stratégies d'optimisation d'une cellule d'électrolyseur PEM. Ces stratégies se baseront sur l'étude des technologies existantes afin d'effectuer le choix de géométries d'étude. Cette optimisation est nécessaire, car il existe différentes problématiques liées à l'aspect fluide des PEMWE, qui sont fortement conditionnées par la géométrie des cellules d'électrolyseurs PEM. En effet ce point a déjà été démontré dans la littérature [97].

Dans les chapitres suivants, deux topologies de cellule PEMWE sont présentées. Un des objectifs est de mettre en avant l'importance des paramètres topologiques sur le fonctionnement des PEMWE. Le but est de montrer également leur influence sur la façon dont est régi le fluide diphasique à l'anode lors du fonctionnement des PEMWE testés en moyennes et hautes densités de courant. Différentes simulations ont été faites afin d'avoir une idée de l'impact de la topologie sur certains critères mécanique et fluide.

Une des sections concernera l'analyse de l'évolution du comportement des signaux électriques de la cellule PEM sur plusieurs mois, et l'observation des pertes de performances progressives associés. Cette partie expérimentale a été réalisée au sein du laboratoire de l'Institut Pprime en collaboration avec l'IC2MP de Poitiers.

Pour finir, les deux derniers chapitres seront consacrés à l'observation de l'impact de la mauvaise gestion diphasique sur les deux topologies de cellules PEMWE grâce aux différentes techniques d'EIS et d'analyse de courbes de polarisation, afin de mettre en évidence l'influence de la dynamique fluide sur les performances, et également de pouvoir mieux identifier les phénomènes régissant l'électrochimie des cellules PEMWE.

CHAPITRE III

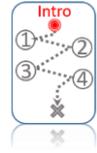
CARACTÉRISATION DES ÉLECTROLYSEURS PEMWE

Table des matières

III.1.	INTRODUCTION	91
III.2.	INFLUENCE DES PARAMETRES TOPOLOGIQUES	92
III.2.1	INTRODUCTION	92
III.2.2	MONOCELLULES D'ELECTROLYSEUR PEM EXPERIMENTALES.....	97
III.2.3	BANC DE TEST N°1 POUR CELLULE D'ELECTROLYSE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS	102
III.2.3.1	<i>Description du matériel expérimental à Poitiers.....</i>	<i>102</i>
III.2.3.2	<i>Fonctionnement global du banc de test.....</i>	<i>104</i>
III.2.3.3	<i>Monocellule d'électrolyseur PEM expérimentale</i>	<i>108</i>
III.2.3.4	<i>Protocole expérimental</i>	<i>111</i>
III.2.3.5	<i>Observation expérimentale de la dégradation des performances</i>	<i>116</i>
III.2.4	BANC DE TEST N°2 POUR CELLULE D'ELECTROLYSE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS	125
III.2.4.1	<i>Description du matériel expérimental à La Réunion.....</i>	<i>125</i>
III.2.4.2	<i>Protocole expérimental</i>	<i>127</i>
III.2.4.3	<i>Discussions du phénomène bulleux dans la grille par rapport à la matrice.</i>	<i>137</i>
III.3.	CONCLUSION	140

III.1. Introduction

Déroulement de la partie expérimentale



Ce chapitre se consacre à l'étude des cellules d'électrolyseur de type PEM. En effet, le choix d'étudier et d'optimiser les systèmes PEMWE permet d'apporter une contribution à l'amélioration des systèmes utilisant cette technologie. Cette étude se limite à une monocellule de PEMWE. Il est possible que pour un empilement de plusieurs cellules en *stack*, les observations diffèrent de ceux décrits dans ce document. En effet, lors d'un empilement de cellules en *stack*, la fluidique et la répartition de la chaleur par exemple se retrouvent affectées à cause des dimensions géométriques du système combinées à d'autres paramètres.

L'ensemble des expérimentations s'est déroulé en deux parties. La première d'entre elles a été effectuée à Poitiers au sein du laboratoire de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), dans lequel les premiers tests d'une cellule PEMWE ont été réalisés sur 11 mois. La deuxième partie a été faite sur l'île de La Réunion, au sein du laboratoire EnergyLab (anciennement LE²P), dans un premier temps sur la même cellule, et dans un deuxième temps, en apportant des modifications topologiques. La monocellule PEMWE a donc été testée sur deux bancs différents, dans des conditions environnementales différentes.

Dans un premier temps, l'importance de l'aspect topologique des PEMWE sera montrée, par des études passant de la simulation vers l'expérimental. Un descriptif des différentes cellules sera exposé, accompagné de la description des bancs de test. Les méthodes et les différents protocoles seront également décrits, et les résultats qui en découlent seront affichés et discutés.

La partie expérimentale de cette thèse a été possible grâce à la collaboration entre le laboratoire d'électronique, d'énergétique et des procédés (LE²P/EnergyLab), l'institut Pprime (P²) et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

III.2. Influence des paramètres topologiques

Observation de différentes géométries de PEMWE



III.2.1 Introduction

L'effet de la géométrie des canaux sur le comportement diphasique des écoulements au sein des cellules PEMWE a déjà été étudié notamment par Majasan et al. [97]. Dans cette étude ils comparent notamment l'effet de deux géométries, des canaux parallèles et un canal en serpentin. Ils montrent que le design des canaux a un fort impact sur la répartition spatiale des types de bulles (bubbly et slug (Figure 60 au Chapitre II)) dans les canaux. Ils ont observé de meilleures performances dans le cas des canaux en parallèle, qui ont la particularité d'éviter l'accumulation de bulles dans celles-ci, donnant lieu à une meilleure gestion des flux diphasiques.

Il devient alors important d'analyser les cellules PEMWE en les classant par leurs topologies. En effet, les performances et le comportement de l'électrolyse vont varier selon la géométrie des cellules PEMWE. En effet, la géométrie des canaux a un impact sur la gestion fluidique, mais il existe d'autres critères géométriques influençant le fonctionnement d'une cellule PEMWE. La forme globale de la cellule en est un exemple.

Un premier point étudié est en rapport avec les problèmes de contact entre les différentes pièces qui peuvent entraîner une mauvaise étanchéité [117], [118], et une diminution des transferts thermiques [119] et électriques [120]. Les problèmes de contact peuvent intervenir lors de l'application d'un mauvais couple de serrage lors de l'assemblage de la cellule. En effet, lors de l'application d'une force de compression trop importante, des déformations peuvent se faire. Le choix de celui-ci doit être fait avec précaution dans un intervalle de couple de compression. Cet intervalle se définit par un minimum correspondant à la valeur minimale où la cellule ne risque pas de fuite. Le choix de celui-ci peut varier suivant l'application d'une pression interne plus ou moins grande lors du fonctionnement de la PEMWE. Le choix de fixer la valeur maximale du couple de compression à 13 N.m est fait de telle sorte à limiter les déformations mécaniques, à résister à la pression interne fixée lors du protocole expérimental et à ne pas endommager l'AME [121].

En effet, si le couple de serrage n'est pas assez important, des fuites peuvent se produire entre les différents composants de la PEMWE lorsqu'une certaine pression interne est atteinte (Figure 63).

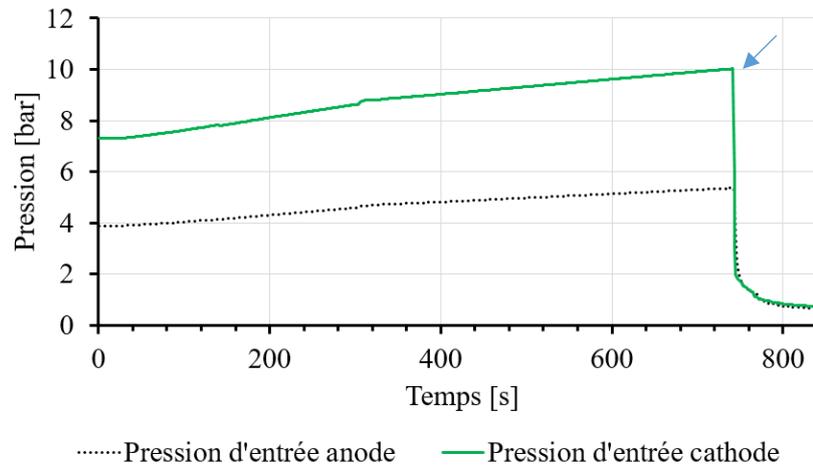


Figure 63: Fuite soudaine de la cellule PEMWE expérimentale pour une pression de 10 bars après un problème de régulation de la pression pour un couple de serrage de 9 Nm

Lors d'une dépression soudaine, des contraintes mécaniques (lors du déplacement des joints d'étanchéité de la PEMWE par exemple) peuvent être appliquées à l'ensemble des composants de la cellule PEMWE, pouvant conduire à leurs destructions. Cette action peut également avoir des effets néfastes sur le système de gestion de la PEMWE (dans notre cas, le banc d'expérimentation). En effet, une dépression soudaine à l'intérieur du banc peut entraîner l'eau du circuit à pénétrer dans les circuits pour l'évacuation des gaz. Cela peut alors noyer les différents capteurs en sortie comme les débitmètres (pour les gaz de sortie) et les régulateurs de pression, entraînant par la suite des difficultés dans la régulation en pression. Dans notre cas, cela a entraîné des soucis de régulation, mais également un dysfonctionnement du système de déionisation de l'eau. En effet, ce système servant à diminuer la conductivité de l'eau est ici composé de cartouches dans lesquelles sont emprisonnées des microbilles en résine. L'eau circulant à travers ces cartouches se retrouve déionisée par les microbilles. La soudaine dépression a permis aux billes de s'échapper de la cartouche, venant polluer le circuit d'eau alimentant la cellule et par la même occasion, la cellule en elle-même (Figure 64).



Figure 64: Billes désionisantes ayant pollué le circuit d'alimentation en eau de la PEMWE (Billes dans l'alimentation en entrée de la PEMWE à la cathode à gauche, billes obstruant la grille de la PEMWE à droite)

Afin de résoudre ces différents problèmes, les cartouches ont été réparées et un protocole d'inertage à l'azote à 5 bars (gazage du circuit fluide) a permis de sécher les capteurs en sortie et d'évacuer les microbilles du circuit.

Il est intéressant d'observer la déformation des plaques de compressions lors du serrage et comparer ces déformations sur différentes géométries de PEMWE. Ainsi, une comparaison des déformations des plaques pour une géométrie cellulaire cylindrique et parallélépipédique (Figure 65) a été réalisée lors d'une simulation assistée par ordinateur grâce au logiciel SolidWorks.

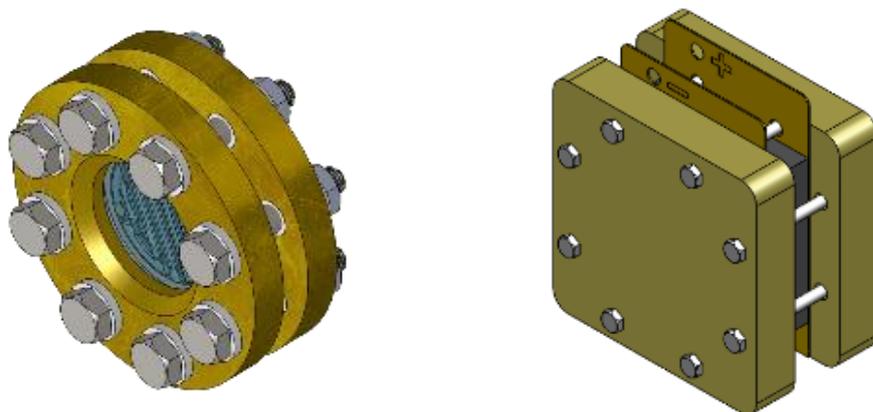


Figure 65: Structure cylindrique et structure parallélépipédique

Lors de la simulation, un couple de serrage maximal a été appliqué à l'assemblage (soit 11 Nm) tout en augmentant le nombre de vis de serrage ainsi qu'en sélectionnant les matériaux adaptés pour les plaques de compressions (titane). Les résultats de simulations donnent un aperçu de la déformation des plaques de compression et montrent la répartition de la pression à travers la cellule (Figure 66).

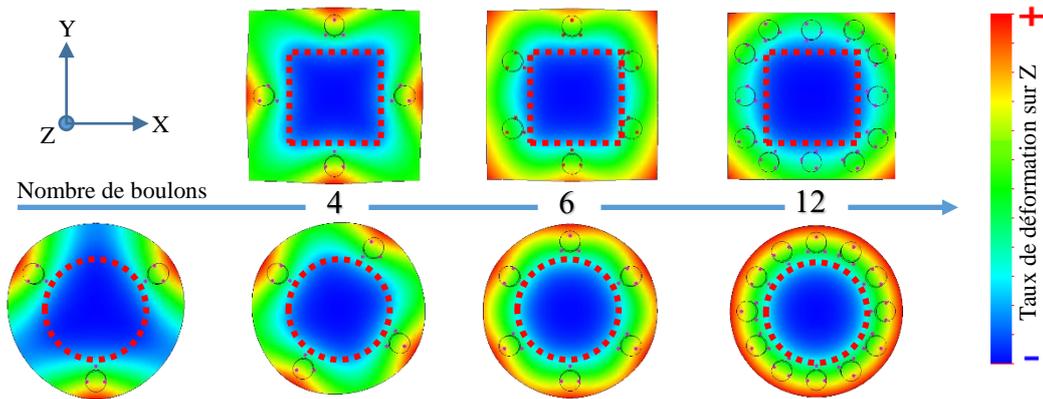


Figure 66: Simulation de la déformation des structures lors de l'application d'un couple de serrage (11N.m) en fonction de la quantité de boulons (la forme de l'AMÉ est représentée en pointillé rouge).

La structure cylindrique présente une déformation qui converge vers la forme de la base de la structure (cercle) lorsque le nombre de boulons utilisé augmente. La structure parallélépipédique quant à elle, avait une déformation divergente de la forme de base (carrée), ce qui porte à croire que de mauvais contacts pourraient apparaître dans la structure à base carrée ainsi qu'une mauvaise répartition de la pression de contact (Figure 67).

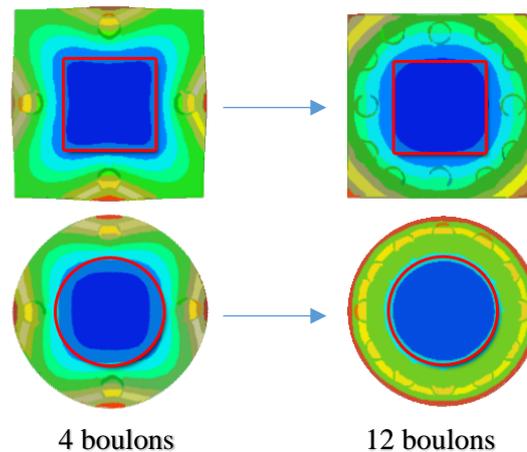


Figure 67: Vision grossière de la déformation par rapport à la forme des composants interne (en rouge) de la cellule.

Une partie de ces résultats est confirmée expérimentalement par les travaux de I. Gatto et al [122]. Dans cette étude, ils présentent la distribution de la pression sur l'AME lors du serrage pour plusieurs couples de serrage avec une cellule PEMWE carrée possédant 8 boulons.

Il est possible d'observer sur la Figure 68 une amélioration de la répartition de la pression de contact avec l'augmentation du couple de serrage, adoptant la forme d'un disque.

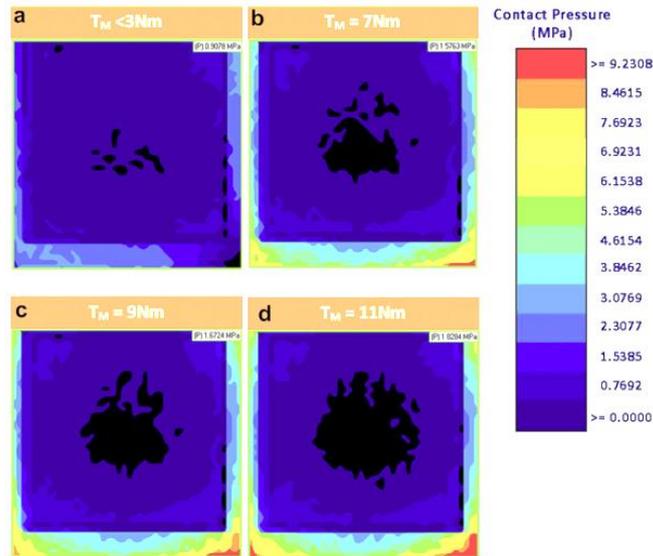


Figure 68: Graphique de contour de la pression de contact mesurée à $< 3, 7, 9$ et 11Nm (tiré de l'étude de I. Gatto et al [122]).

Il est alors préférable, pour l'assemblage de cellule de PEMFC ou de PEMWE, d'utiliser une topologie cylindrique afin de maximiser les contacts entre l'AME et les plaques bipolaires.

III.2.2 Monocellules d'électrolyseur PEM expérimentales

Dans de ce chapitre, les tests expérimentaux ont été réalisés sur deux topologies de cellule de PEMWE différentes. La première topologie, où une partie de la gestion du fluide diphasique se fait à travers une grille en titane, concerne une cellule de PEMWE mise au point par la société CETH2 et fournie avec un banc de tests pour électrolyseur. La cellule, montrée à la Figure 69, est constituée de plusieurs plaques empilées les unes sur les autres avec l'AME comme plan de symétrie (**Tableau III-5**).

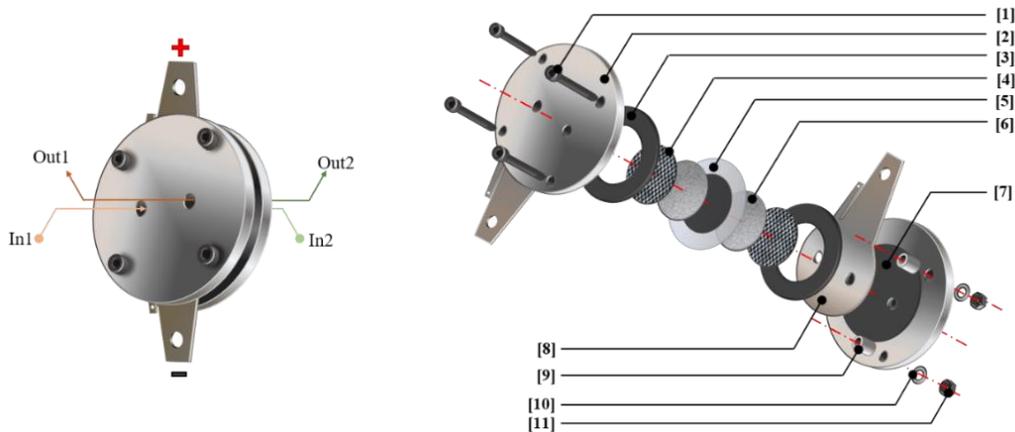


Figure 69: Cellule d'électrolyse de type PEM (topologie n°1)

Tableau III-5: Liste des composants de la cellule et leurs fonctions

N°	Étiquette	Fonction	Qté.
1	Boulon de compression M8 x 60	Maintiens la liaison entre les pièces de l'assemblage. Permet l'application d'un couple de serrage. (clé ALLEN)	4
2	Plaque de compression (Brides de serrage)	Maintiens l'ensemble des pièces tout en appliquant une compression uniforme sur celles-ci	2
3	Joint	Permet l'étanchéité du système	2
4	Grille (titane)	Permet la continuité électrique entre le poreux et l'électrode. Permet aussi la gestion fluidique.	2
5	AME type PEM	Assemblage Membrane Électrode de type Echangeuse de Protons (3 couches)	1
6	Poreux (LGDL)	Permet aussi la gestion fluidique et le contact électrique entre l'AME et la grille.	2
7	Joint de bride	Permet l'isolation électrique des brides de serrage et l'étanchéité entre [8] et [2]	2
8	Électrode (Pôle)	Permet l'échange d'électricité entre le système et la source externe	2
9	Entretoise cylindrique	Maintiens la distance minimale entre les plaques de compression	4
10	Rondelle	Prévient le desserrage des écrous en cas de vibrations	4
11	Écrou	Se combinent avec les boulons pour le serrage (clé 13)	4

La topologie de cellule PEMWE utilisée ici est composée d'un AME à trois couches, fournie par la société Fuel Cell Store. L'AME, de surface active circulaire de 28 cm², est composée d'une membrane en Nafion 115, d'une électrode cathodique chargée à 3mg/cm² en platine et d'une électrode anodique chargée à 3 mg/cm² en IrRuOx. La PEMWE est aussi composée de deux LGDL (couche de diffusion liquide-gaz) solides, constituées en titane, de 6 cm de diamètre et de 1.68 mm d'épaisseur dont la porosité à une valeur située entre 50 et 100 µm. En outre, à l'anode et la cathode, la cellule comporte une grille circulaire en titane, ayant un diamètre de 60 mm, une épaisseur 1 mm et une taille de maille de 3 x 0.15 mm. Cette grille permet la réalisation du contact électrique entre les collecteurs de courant et la distribution des réactifs sur la surface de la LGDL. L'alimentation en électricité se fait à travers deux plaques collectrices planes en titane. Enfin, l'ensemble de la cellule est compressé grâce à deux plaques supports en acier inoxydable, avec un couple de serrage de 12N.m par boulon. L'étanchéité de la cellule est réalisée grâce à des joints en "viton".

La deuxième topologie de cellule de PEMWE étudiée est celle présentée sur la Figure 70. Ici, la grille en titane a été supprimée pour laisser place à une matrice de distribution spécifique ([8.2]). Cette topologie appelée « topologie matrice » est inspirée des plaques bipolaires du type *pin-type* (en anglais), et a été développée dans le cadre de ce travail. L'objectif est de réaliser un design de plaque bipolaire permettant une meilleure distribution d'eau sur l'ensemble de la LGDL, tout en offrant la possibilité à la circulation fluide d'emprunter différentes voies lorsqu'un bouchon se forme, afin de ne pas entraver le passage du fluide diphasique vers la sortie. Cette topologie de cellule sert aussi d'élément de comparaison par rapport à la première topologie.

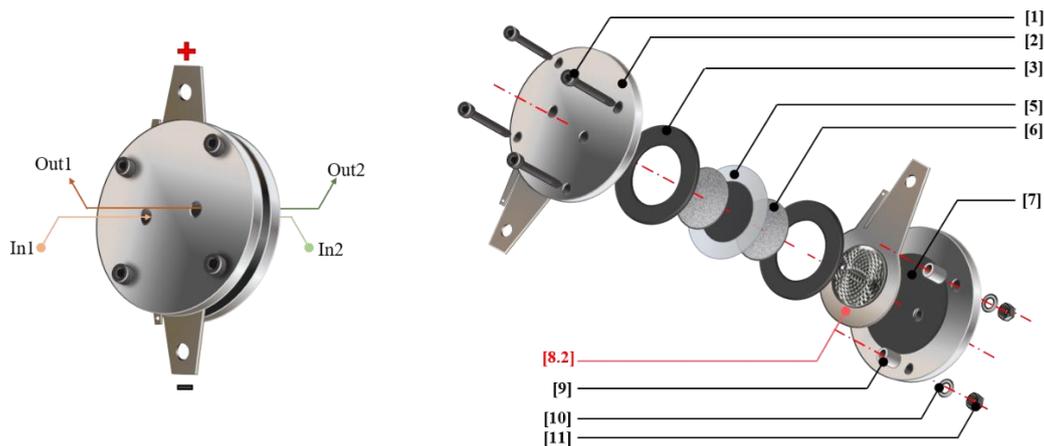


Figure 70: Cellule d'électrolyse de type PEM (topologie n°2)

Les topologies présentées ont pour différence uniquement les pièces servant de plaques polaires pour la circulation fluide. En effet, la circulation de l'eau et sa répartition sur l'ensemble de la LGDL ainsi que la gestion et l'évacuation des bulles d'oxygène sont grandement contrôlées par la topologie des

canaux [97]. Il est possible de simuler la circulation d'eau dans différentes topologies de canaux afin de visualiser la distribution surfacique des lignes de courant.

La simulation de la circulation d'eau dans des canaux est réalisée avec le logiciel SolidWorks. Le module Flow Simulation a permis la modélisation et l'analyse des écoulements en deux dimensions. Ainsi, l'écoulement d'eau à travers plusieurs topologies a été simulé. Un débit d'entrée a été fixé à 0.1 L/min, et la prise en compte des écoulements laminaires et turbulents est faite dans les calculs. Les parois des canaux sont considérées comme parfaites et adiabatiques (pour alléger les calculs), ne possédant aucune rugosité.

La Figure 71 montre l'importance d'avoir des canaux de distribution. En effet, dans le cas où la distribution d'eau se fait à travers un bassin d'eau (absence de canaux (Figure 71 a)) les lignes de courant d'eau ne sont pas systématiquement dirigées vers la sortie et présentent des tourbillons d'eau vers l'entrée dus à la gravité (dirigée vers le bas).

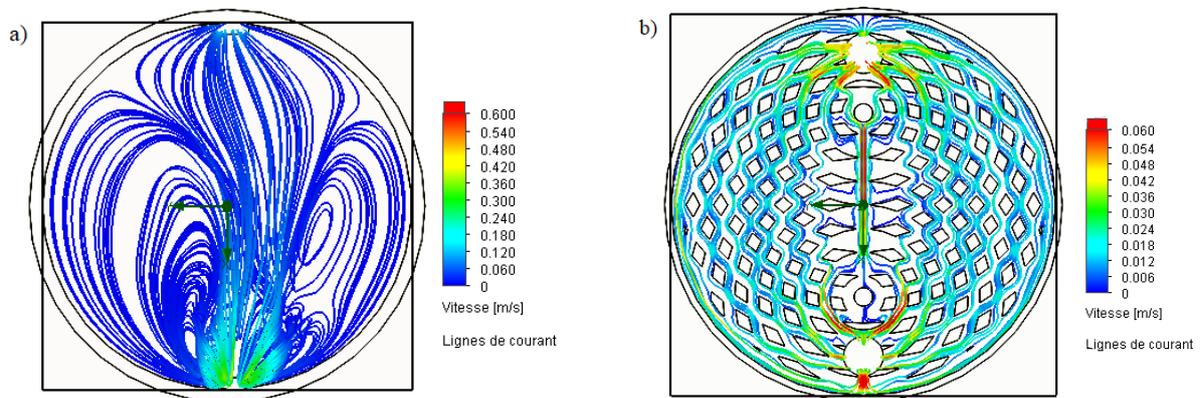


Figure 71: Estimation des lignes de courant d'eau sans canaux de distribution (à gauche), avec une matrice de distribution (à droite) pour un débit d'entrée de 0.1L/min (entrée d'eau en bas et sortie d'eau en haut)

Un deuxième problème survient pour le contact électrique avec la LGDL métallique. En effet, dans le cas d'absence de canaux, le contact électrique diminue, ne pouvant se faire uniquement sur le tour ou sur un épaulement conducteur.

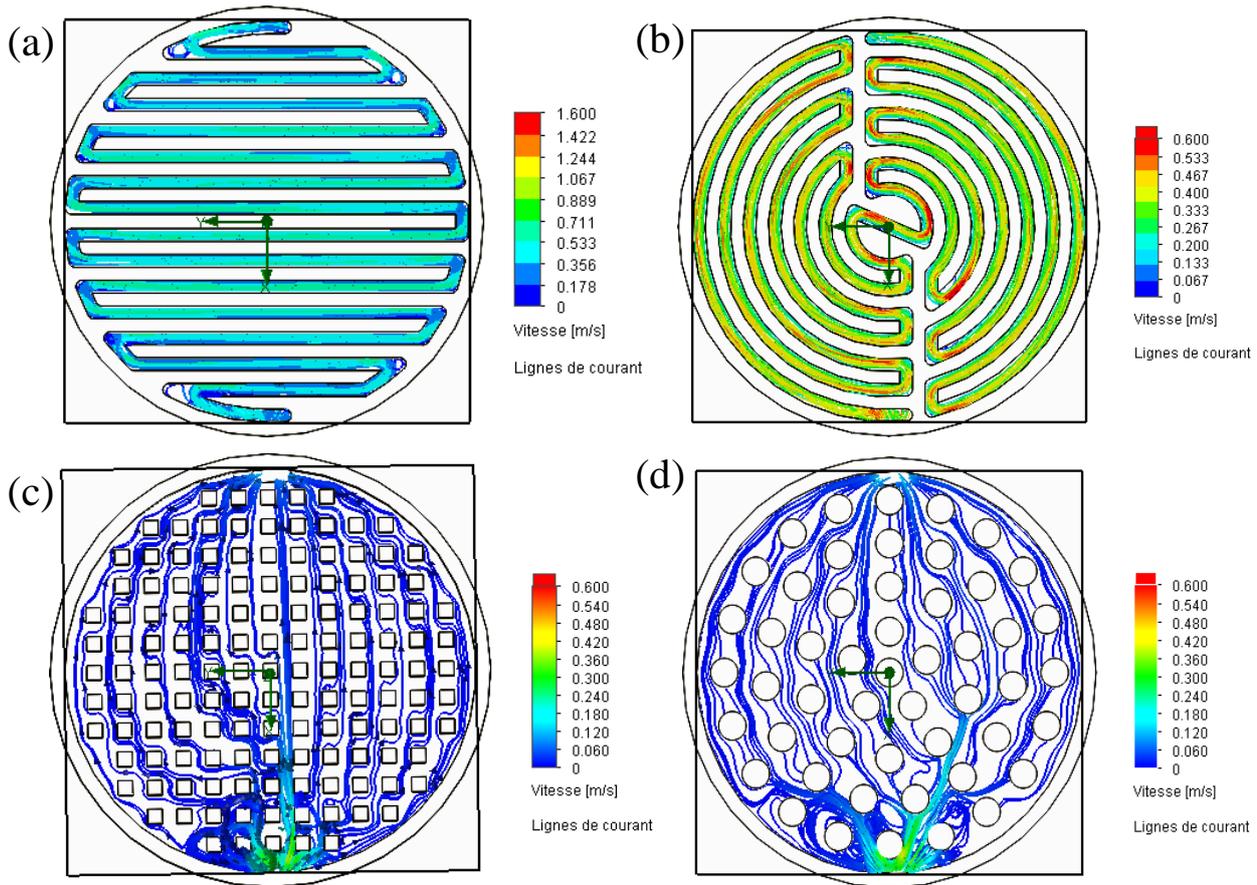


Figure 72: Simulation: Observation de l'estimation des lignes de courant d'eau à travers des serpentins (a et b) et à travers des matrices de picots (c et d) pour un débit d'entrée de 0.1L/min (entrée d'eau en bas et sortie d'eau en haut)

La Figure 72 met en lumière la différence entre les canaux du type serpentins et les canaux du type matrice de distribution. La simulation montre que pour les géométries en serpentins (Figure 72 (a) et Figure 72 (b)), la vitesse du fluide est supérieure comparée à celle du fluide dans les matrices. Cela est dû en partie au nombre de trajectoires que peuvent prendre les lignes de courant et également à cause des picots (Figure 72 (c) et Figure 72 (d)) absorbant une partie de leur énergie cinétique. Cependant, l'inconvénient dans le cas des serpentins est que lors d'une production de gaz générant des bulles, celles-ci s'accumulent rapidement vers la sortie augmentant par la suite la zone de recouvrement bulleux au-dessus de la LGDL [97], limitant ainsi les échanges eau/gaz. En augmentant le nombre de trajectoires possibles vers la sortie à l'aide des géométries en picots (Figure 72 (c) et Figure 72 (d)), la répartition du fluide diphasique devient alors plus homogène sur l'ensemble de la surface, malgré une vitesse d'évacuation diminuée. La vitesse du fluide est alors plus élevée à l'entrée pour l'apport en eau, et à la sortie pour l'évacuation des bulles de gaz. Un autre point également à prendre en compte est le ratio canaux/dents afin d'optimiser à la fois la surface d'échange d'eau et de gaz avec la LGDL, et aussi le nombre de points de contact électrique entre la plaque polaire et la LGDL métallique. Une grille avec un maillage assez fin pourrait permettre d'avoir un ratio proche de 50% pour les contacts avec la LGDL, de même pour la surface d'échange fluide.

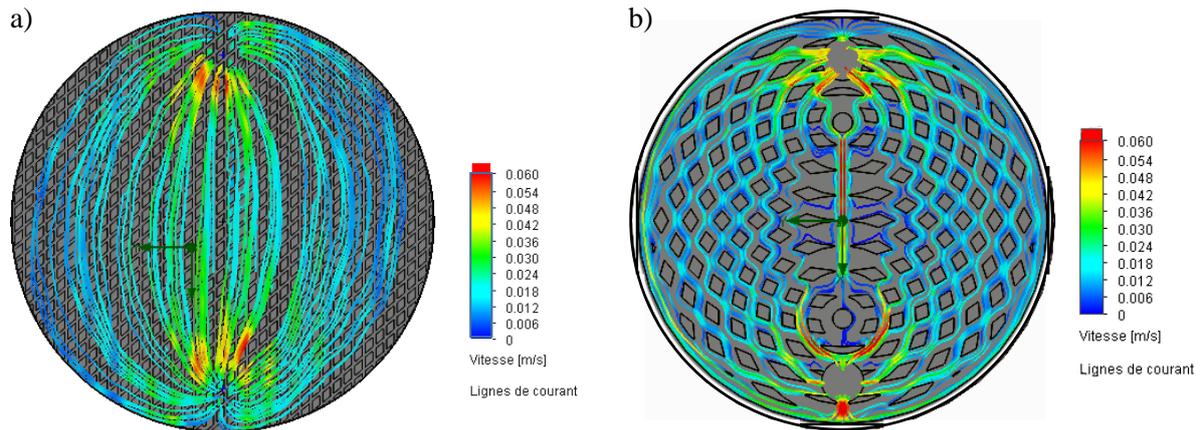


Figure 73: Comparaison des résultats de simulation des lignes de courant d'eau et leurs vitesses entre les deux topologies étudiées (grille (a) et matrice (b))

On observe, sur la Figure 73, que la topologie grille (Figure 73 (a)) favorise la circulation d'eau par rapport à la topologie matricielle (Figure 73 (b)) pour laquelle les trajectoires présentent d'importantes tortuosités. En revanche, on observe sur la Figure 73 (b) qu'à travers l'utilisation de la topologie matricielle, on obtient une meilleure répartition fluïdique sur l'ensemble de la surface de distribution. Il est alors possible de prévoir une meilleure irrigation d'eau concernant la topologie matricielle par rapport à la topologie utilisant la grille pour un débit simulé à 0.1 l/min. Une simulation donnant la trajectoire probable des bulles a été réalisée afin d'avoir une idée du déplacement des bulles dans la géométrie matricielle (Figure 74). Cette simulation n'a pas été réalisée sur la topologie grille à cause de la complexité géométrique qu'il représente pour simuler la circulation des bulles à travers le maillage.

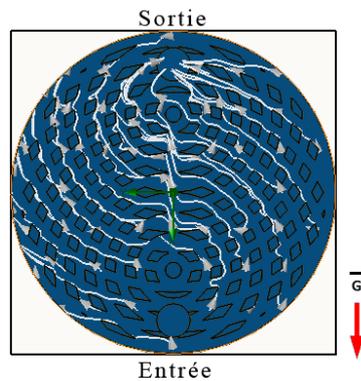


Figure 74: Simulation de la trajectoire probable des bulles à l'intérieure de la matrice de distribution pour un débit de 0.1 l/min

Différents tests seront effectués sur ces deux topologies, Matrice (M) et Grille (G) (Figure 75) qui seront étudiées plus précisément dans la partie III.2.4.

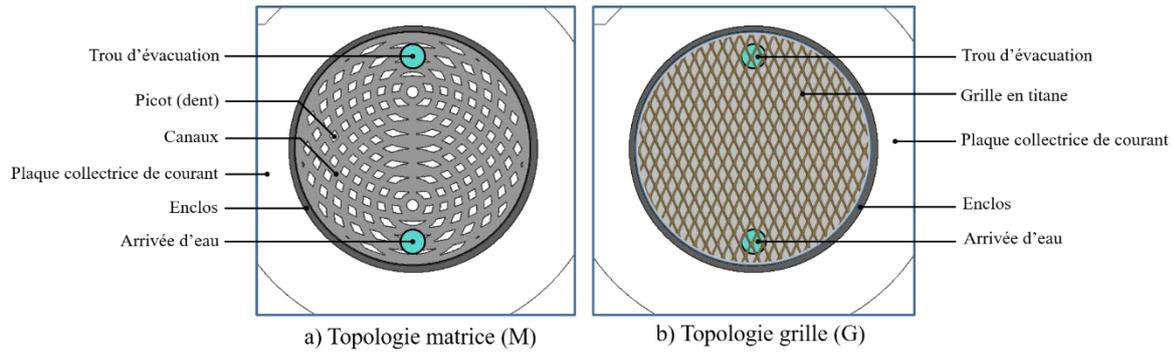


Figure 75: Représentation schématique des topologies d'étude de plaque polaire

Pour ce faire, l'utilisation de banc de tests a été très utile pour le conditionnement de chaque cellule en température, pression et débit pour différents points de fonctionnement en tension et courant.

III.2.3 Banc de test n°1 pour cellule d'électrolyse à membrane échangeuse de protons

Cette section concerne les expérimentations réalisées au laboratoire de l'institut de chimie, des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP). Dans un premier temps, la prise en main d'un banc de test ainsi que les premières expérimentations réalisées sur une cellule PEMWE sont présentées. L'acquisition des connaissances du banc a permis la mise en place de protocoles expérimentaux. Les observations issues de ceux-ci sont exposées dans ce sous-chapitre. Dans cette section, une description globale du banc sera faite. Une explication plus approfondie sur chaque élément sera faite dans les sections suivantes.

III.2.3.1 Description du matériel expérimental à Poitiers

Le banc de test se compose des trois éléments principaux suivant : la station d'accueil de la cellule, l'armoire électrique et le système d'acquisition des données (Figure 76 et Figure 77).



Figure 76: Photo du banc de test pour cellule d'électrolyse à membrane échangeuse de protons, situé à l'IC2MP (Poitiers)

La station d'accueil (skid) est la partie du banc de test qui va recueillir la cellule d'électrolyse. Celle-ci contient les éléments permettant la maintenance et la gestion des flux d'alimentation de la cellule (Température, pression, débit, nettoyage, purge...). Elle contient également tous les capteurs servant à obtenir des informations sur le système (conductimétrie, niveau d'eau, présence d'hydrogène...)

L'armoire électrique permet un contrôle de l'alimentation électrique de la cellule d'électrolyse. Une IHM est intégrée à celle-ci afin de pouvoir contrôler les différents paramètres de la station d'accueil, ainsi que le courant (200 ampères maximum) ou la tension d'alimentation de la cellule (6 volts maximum). L'observation de l'état de la station d'accueil est aussi possible à travers des afficheurs (conductivité de l'eau dans les lignes O₂ et H₂, température), à travers l'automate (les *Warnings*, les états des pompes, niveau d'eau des lignes O₂ et H₂) ainsi qu'à travers une balise 4 couleurs. La mise en marche du banc se fera via cette armoire.

Concernant le système d'acquisition, il s'agit ici tout simplement d'un ordinateur équipé d'une prise RJ45 (prise Ethernet) afin de relier celui-ci à l'armoire électrique. L'acquisition des données se fera à travers un exécutable réalisé sous LabVIEW.

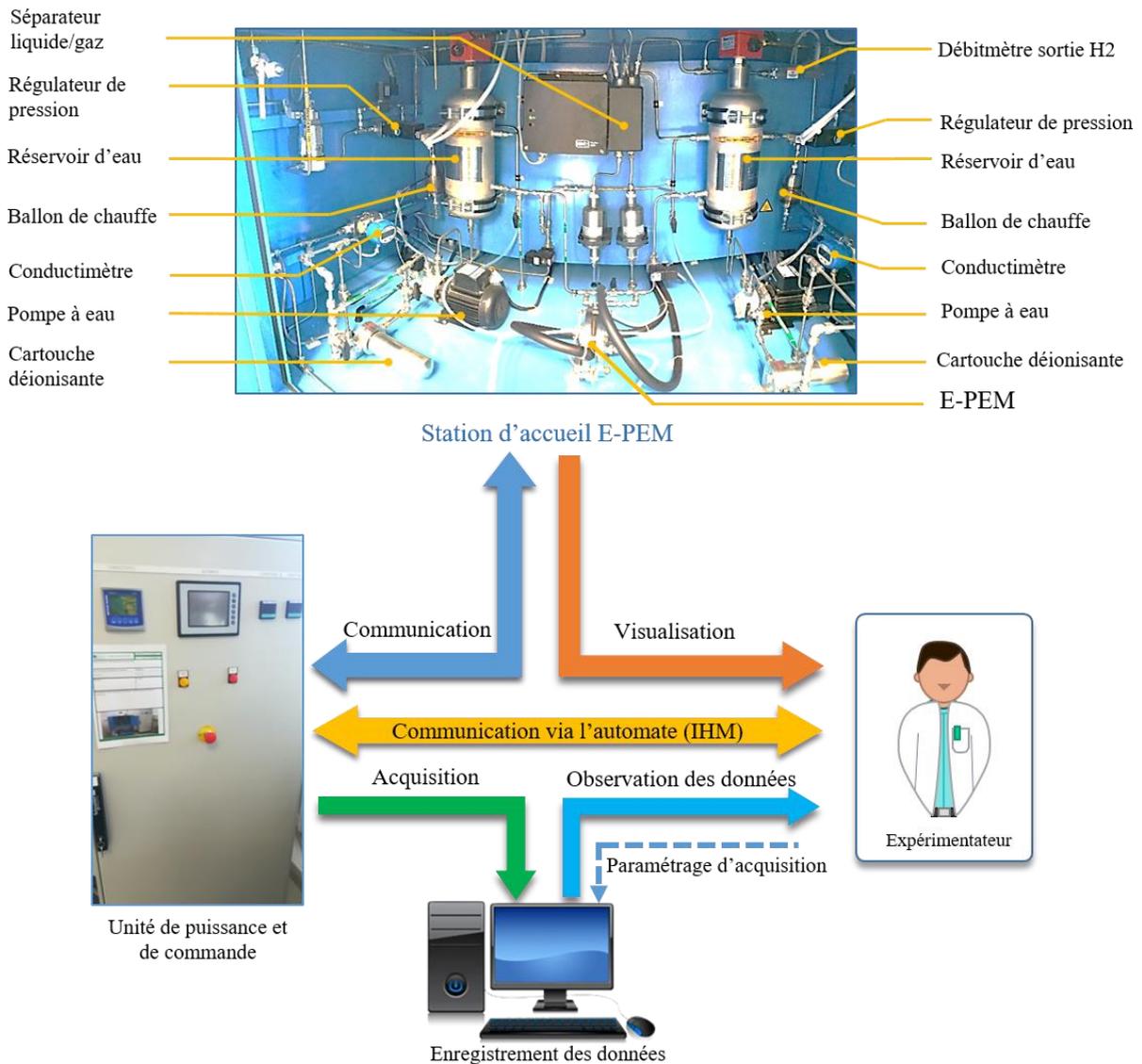


Figure 77: Représentation schématique des liens entre chaque sous-partie du banc

III.2.3.2 Fonctionnement global du banc de test

- Gestion de l'alimentation fluide de la PEMWE

Le fonctionnement global de l'alimentation en eau de la PEMWE est assez simple. Son système d'alimentation est composé de deux boucles d'alimentation en eau (alimentation fluide anodique (en orange) et alimentation fluide cathodique (en bleu)). Un schéma structurel du banc de test est représenté à la Figure 78.

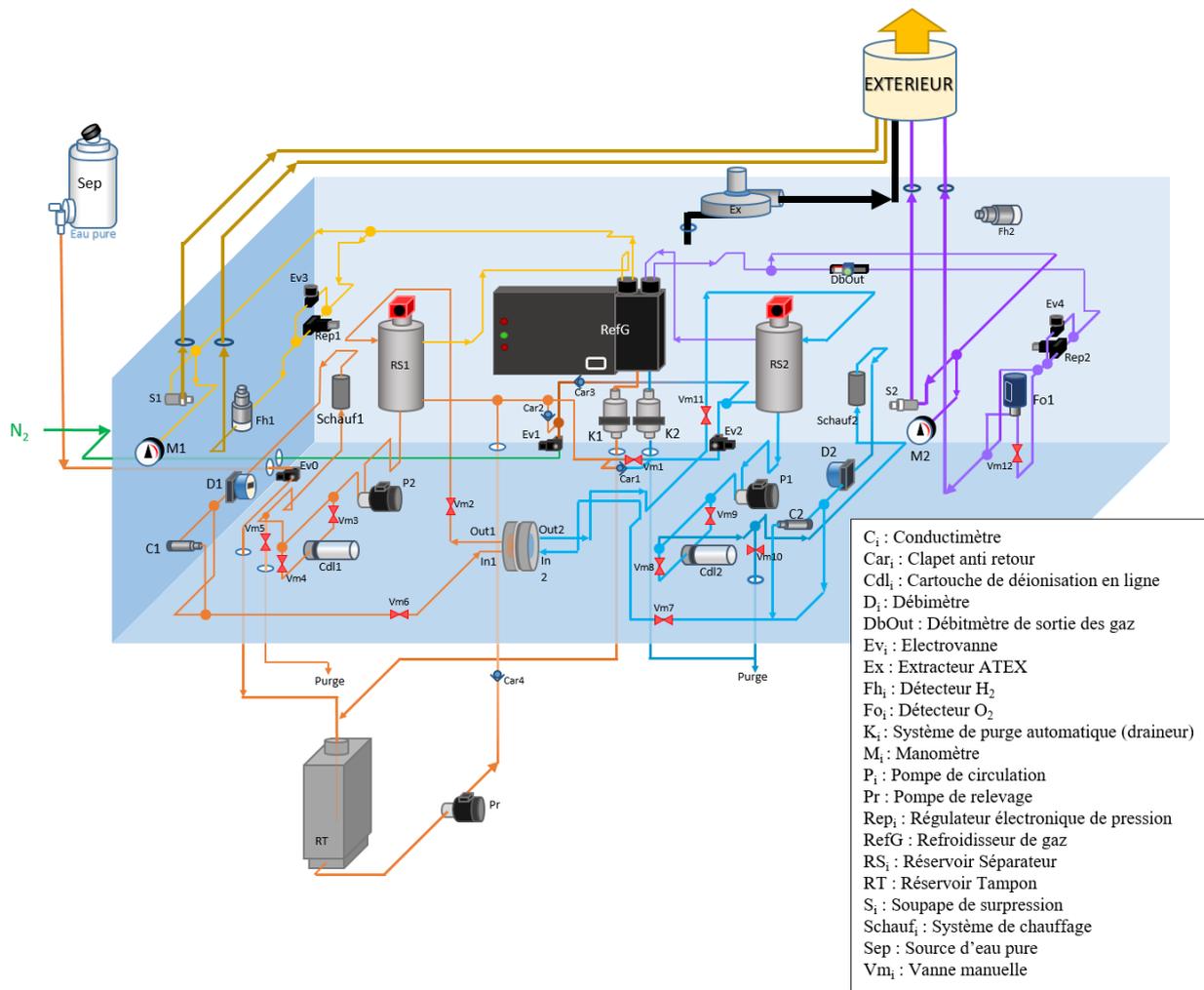


Figure 78: Plan isométrique du banc de test

La ligne principale du côté O₂ (circuit d'alimentation fluide anodique (circuit en orange de la Figure 79)) possède un réservoir (RS1) contenant l'eau pure ainsi qu'une partie de l'oxygène produit par l'anode de la PEMWE. La circulation du fluide se fait grâce à une pompe (P2) dont le débit peut être contrôlé par une régulation de la vitesse (en %). En sortie de pompe, l'eau passe par une unité de déionisation (Cdl1) pour l'augmentation de sa pureté. Ensuite, le fluide est envoyé vers un ballon de chauffe à température régulée (Schauf1). Deux unités de mesure, débitmètre (D1) et conductimètre (C1) suivent ensuite avant la connexion avec l'entrée anodique In1. Lorsque la cellule PEMWE est alimentée électriquement ($i > 0$ A), une production d'oxygène se met en place, changeant le fluide monophasique en entrée In1 (eau) en fluide diphasique (eau + O₂) en sortie Out1. Par la suite, le mélange fluide rejoint le réservoir principal RS1. L'oxygène produit peut alors rejoindre la sortie de gaz, où il rejoindra un système secondaire pour la gestion d'O₂.

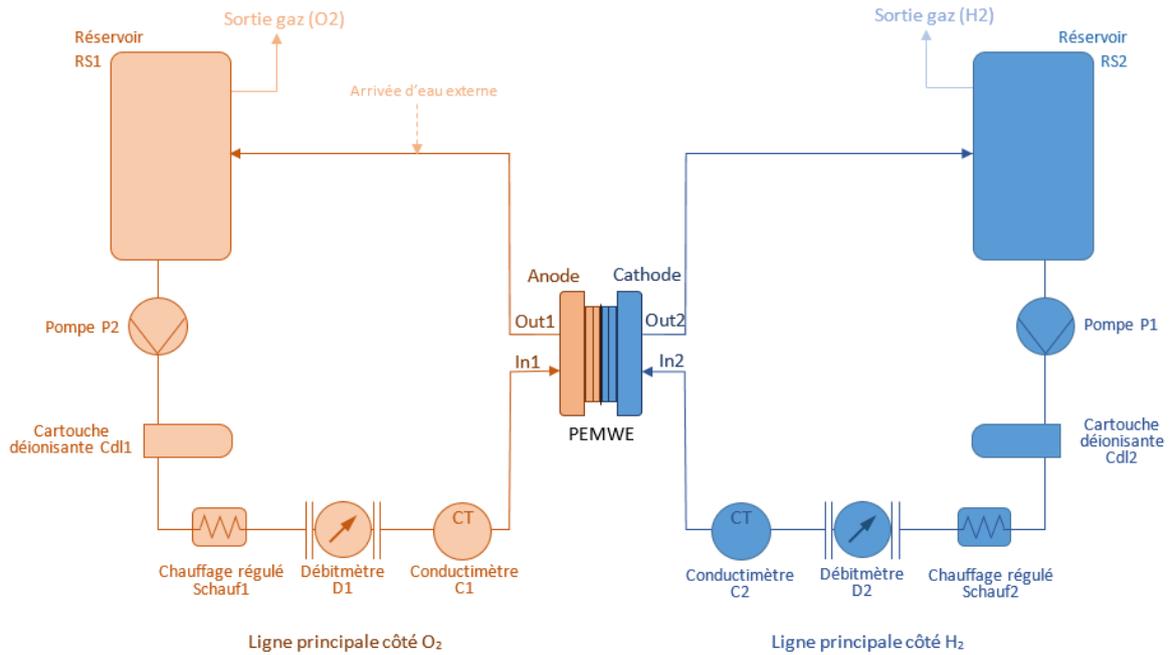


Figure 79: Représentation schématique des lignes principales O₂ et H₂ du banc de test

Pour la ligne principale du côté H₂, le fonctionnement est le même, mais avec une production d'hydrogène au lieu de l'oxygène (circuit en bleu de la Figure 79).

- Gestion de l'alimentation des sorties de gaz de la PEMWE

La ligne secondaire est la partie s'occupant de la gestion des gaz produits (Figure 80). Divisée en deux parties, elle a en partie pour fonction le contrôle de la pression et aussi la vérification de la pureté des gaz en sortie.

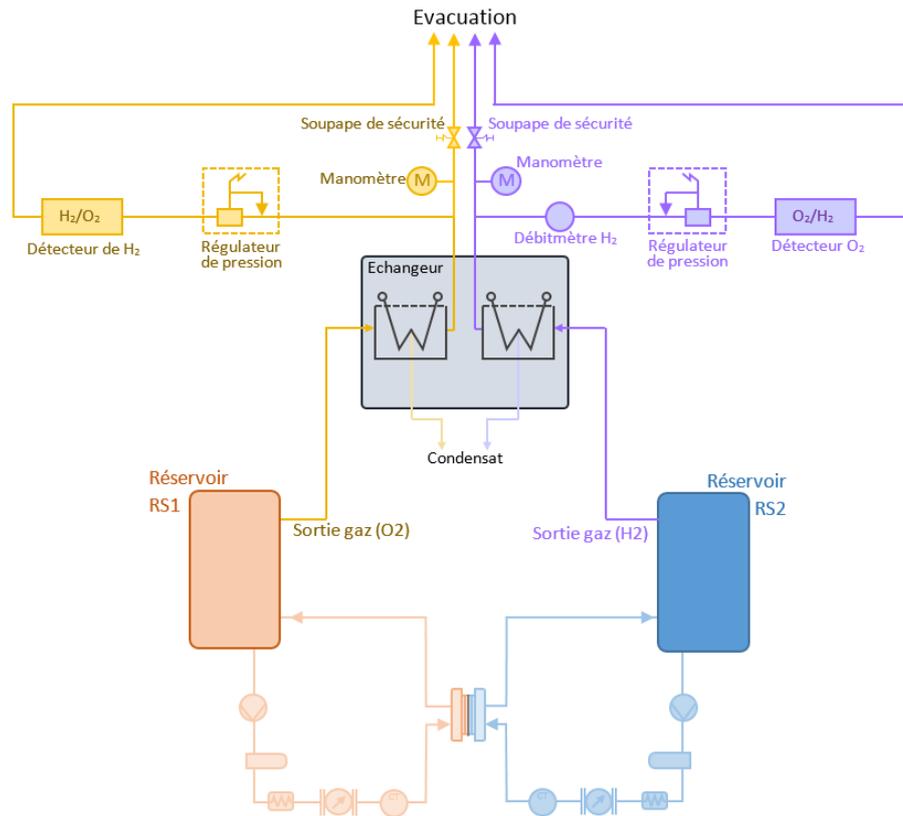


Figure 80: Ligne secondaire: gestion des gaz produits

Pour le côté de la gestion d'oxygène, lorsque la PEMWE sera en fonctionnement, l'anode va générer de l'oxygène. Celui-ci sera conduit vers le réservoir RS1 et emmené par la suite vers un échangeur, qui va abaisser sa température jusqu'au point de rosée pour le séchage du gaz. Le condensat obtenu du côté O₂ est réinjecté dans le circuit principal. Une fois sec, le gaz passera par un régulateur de pression afin d'adapter la pression du gaz pour son évacuation vers l'extérieur. Avant de rejoindre la sortie, le gaz est contrôlé afin de vérifier la présence d'hydrogène dans l'oxygène. Le gaz est finalement évacué à l'extérieur. Le circuit possède également un système de sécurité qui permet d'évacuer le gaz par une soupape de sécurité si la valeur de la pression est trop élevée. Un manomètre est disponible dans le circuit afin d'observer la pression.

Pour le côté de la gestion d'hydrogène, le principe est le même, excepté pour le condensat qui n'est pas récupéré, mais évacué du système grâce à un système de purge. Contrairement au côté O₂, il possède un débitmètre permettant d'évaluer la quantité d'hydrogène produit par la ligne.

III.2.3.3 Monocellule d'électrolyseur PEM expérimentale

- Principe de fonctionnement

L'explication du principe du fonctionnement de la cellule d'électrolyseur PEM (que l'on appellera PEMWE pour *Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer*) se fera de manière globale. Une explication plus détaillée sera faite par la suite.

La PEMWE se compose de deux parties :

La partie anodique, reliée à la ligne O₂ du skid par les tubes In1 et Out1 (cf. Figure 81 et Figure 78), est la partie où il y a une production d'oxygène lors l'opération d'oxydoréduction (cf. Figure 82). L'entrée In1 se charge d'alimenter l'anode en eau. Cette eau inondera la grille (N°59 Tableau III-5), grille qui répartira le fluide sur l'ensemble de la surface du poreux en titane (N°60 Tableau III-5). L'eau pourra ensuite s'infiltrer à travers le poreux pour être en contact avec la surface catalytique anodique de l'AME (N°61 Tableau III-5), où il sera décomposé en plusieurs éléments dont en oxygène, qui sera combiné en dioxygène et évacué vers Out1.

La partie cathodique quant à elle, est reliée à la ligne H₂ du skid par les tubes In2 et Out2 (cf. Figure 81 et Figure 78). Elle se charge de la production de l'hydrogène lors de l'opération d'oxydoréduction (cf. Figure 82). L'entrée In2 sert d'alimentation en eau à la cathode. Cette eau inondera la grille cathodique, grille qui répartira le fluide sur l'ensemble de la surface du poreux. L'eau pourra ensuite s'infiltrer à travers le poreux pour être en contact avec l'électrode cathodique de l'AME, se mêlant à l'hydrogène, qui sera combiné en dihydrogène et évacué vers Out2.

Afin de décomposer l'eau par électrolyse, une alimentation électrique est nécessaire. En effet, la PEMWE est alimentée par l'armoire électrique, dont le rôle est la gestion du courant électrique aux bornes (N°57 Tableau III-5) de la PEMWE.

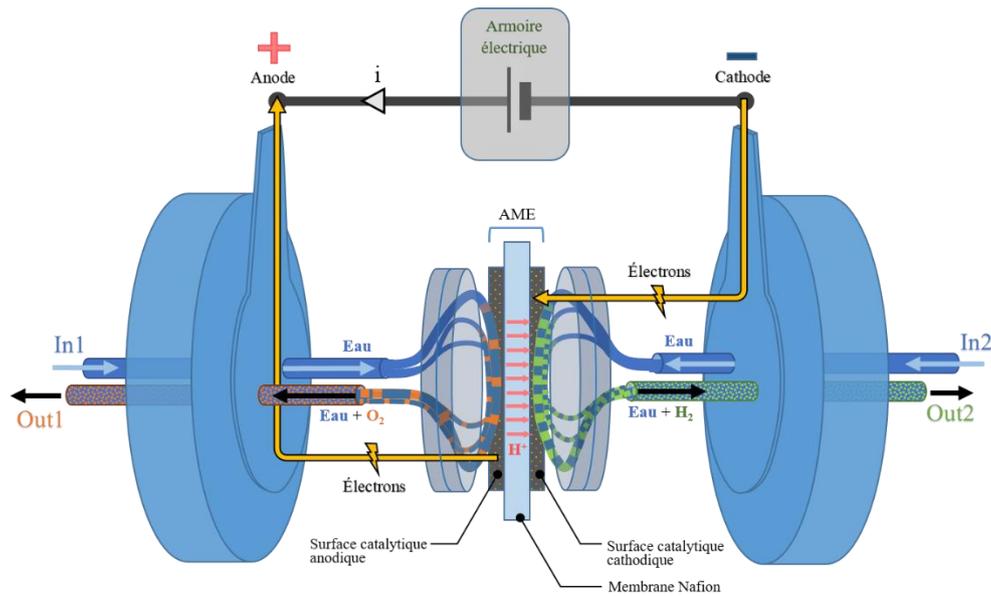


Figure 81: Vue globale du fonctionnement de la PEMWE (Vision "macroscopique")

Afin de décrire plus en détail le fonctionnement de la PEMWE, il est préférable d'avoir une vision microscopique simplifiée afin de comprendre les mécanismes d'échange protonique et électronique entre l'anode et la cathode. Nous considérons les mécanismes décrits ici comme simplifiés, car nous occulterons dans les équations les opérations mettant en relations les catalyseurs adsorption/désorption), le processus de transfert protonique dû au flux électroosmotique (liaison des protons avec les groupes sulfoniques des espèces composant le polymère de la membrane (Nafion)) ainsi que les phénomènes thermiques liés aux réactions d'oxydoréduction. Le principe ici est de générer un flux de dihydrogène (H_2) et de dioxygène (O_2) en effectuant l'électrolyse de l'eau. L'électrolyse de l'eau est une opération consistant à dissocier les molécules d'eau, en fournissant une quantité d'énergie électrique nécessaire afin de « casser » les liaisons interatomiques.

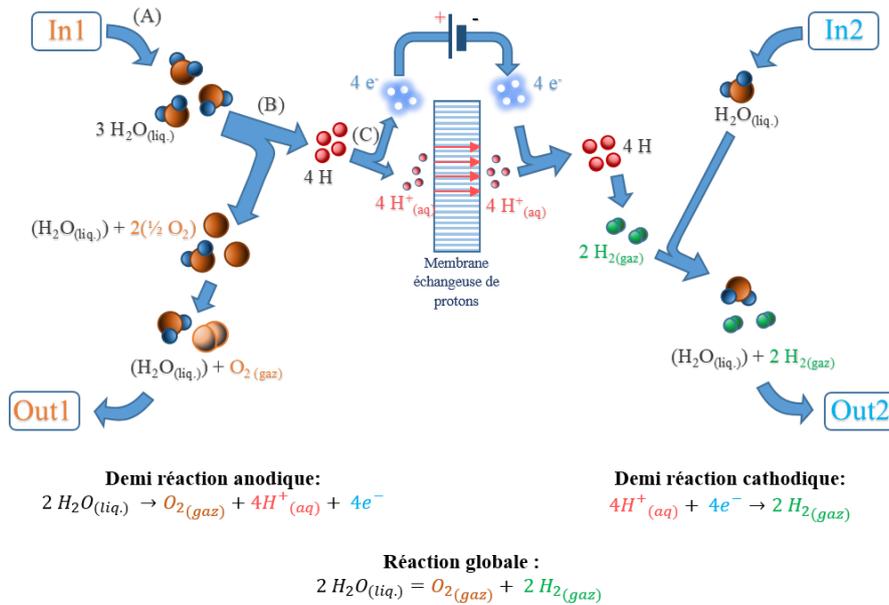


Figure 82: Vision microscopique du fonctionnement de l'électrolyse via PEM, demi -réactions simplifiées et réaction globale

Des molécules d'eau sont apportées à l'électrode de l'AME (surface catalytique du côté anodique), qui contiennent les éléments nécessaires à la dissociation de celles-ci. Il faut savoir que pour pouvoir être dissociée, une molécule d'eau se doit d'être en contact avec un point triple (Figure 53 Chapitre II).

Ce point triple est un point permettant à la fois la dissociation de la molécule d'eau, les échanges d'électrons, et les échanges de protons c'est-à-dire une zone ayant à la fois du ionomère (transfert protonique), un support de conduction électronique et un catalyseur. Comme montré sur la Figure 83, la couche catalytique (ou zone active (ZA)) est principalement constituée de trois éléments : le catalyseur, un support et un ionomère.

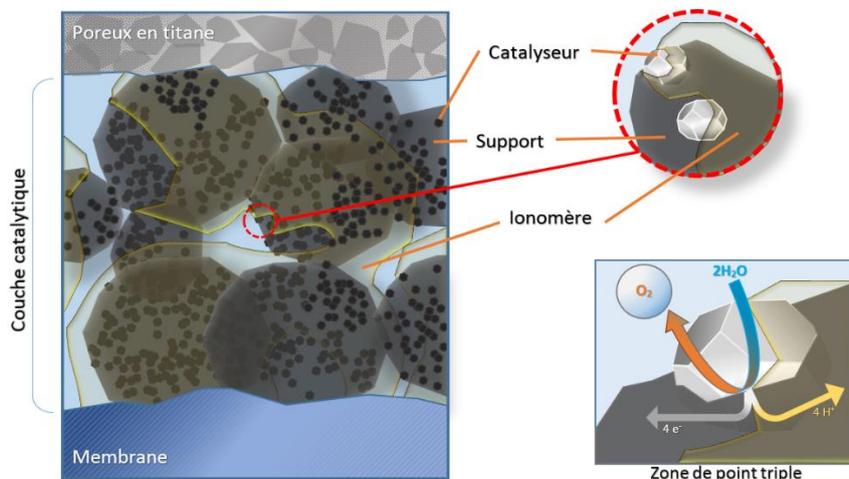


Figure 83: Constitution de la couche catalytique et zone de point triple

Lors du contact d'une molécule d'eau provenant du poreux en titane avec une zone de point triple, celle-ci subit un mécanisme de dissociation en plusieurs étapes. À partir de cette molécule d'eau, s'obtiennent alors un atome d'oxygène, deux protons (cations hydrogène) ainsi que deux électrons. L'atome d'oxygène subira une désorption du point triple, rejoignant le poreux pour être finalement évacué vers la sortie anodique. Les électrons quant à eux, se joindront aux supports, étant un conducteur électrique, tout en prenant la direction de la borne anodique de l'électrolyseur. Ces électrons passeront par la suite dans le circuit électrique externe d'alimentation afin de rejoindre plus tard le pôle cathodique. Dans le cas d'un électrolyseur, au niveau de l'anode, le support n'est pas carboné (contrairement au PEMFC), car le carbone est affecté par l'opération d'électrolyse en se corrodant, pouvant former des molécules de CO₂ (dioxyde de carbone provenant de la combinaison de l'oxygène produit et des atomes de carbone arrachés du support). Les protons obtenus circuleront dans l'ionomère afin de rejoindre la membrane. Ces protons, après avoir traversé la membrane, circuleront dans le ionomère de la surface catalytique cathodique. Afin de se recombiner en hydrogène, les protons se combineront aux électrons disponibles aux zones de point triple de la ZA cathodique, électrons provenant du pôle cathodique.

III.2.3.4 Protocole expérimental

Avant de commencer les expérimentations, un protocole expérimental a été rédigé, se basant sur ce qui se fait dans la littérature. Ce protocole a été édité afin de réaliser de premières mesures, et de retrouver les résultats décrits dans la littérature concernant l'influence de la température et du débit sur les électrolyseurs PEM de manière générale, et de voir le comportement de la cellule PEMWE. Le banc d'expérimentation permettra de faire varier la température et/ou le débit, afin d'observer l'impact qu'ils ont sur la tension. Cette observation se fera principalement à travers des courbes de polarisations, en les comparant entre elles. Cette étude permettra au final de déterminer un jeu de paramètres pour un fonctionnement optimal de la PEMWE.

Les tests préliminaires ont été réalisés pour une fréquence d'acquisition de 1 Hz en mode galvanostatique pour des tensions inférieures à 2 volts. Le courant a été augmenté par palier avec un pas de 0.1 ampère (Figure 84). Le temps laissé entre chaque changement de palier dépendra du temps de stabilisation de la tension. En effet, en observant la tension, on peut noter des instabilités présentes lors des changements de paliers. Cet effet est observable dans notre cas après 0.5 ampère (Figure 85).

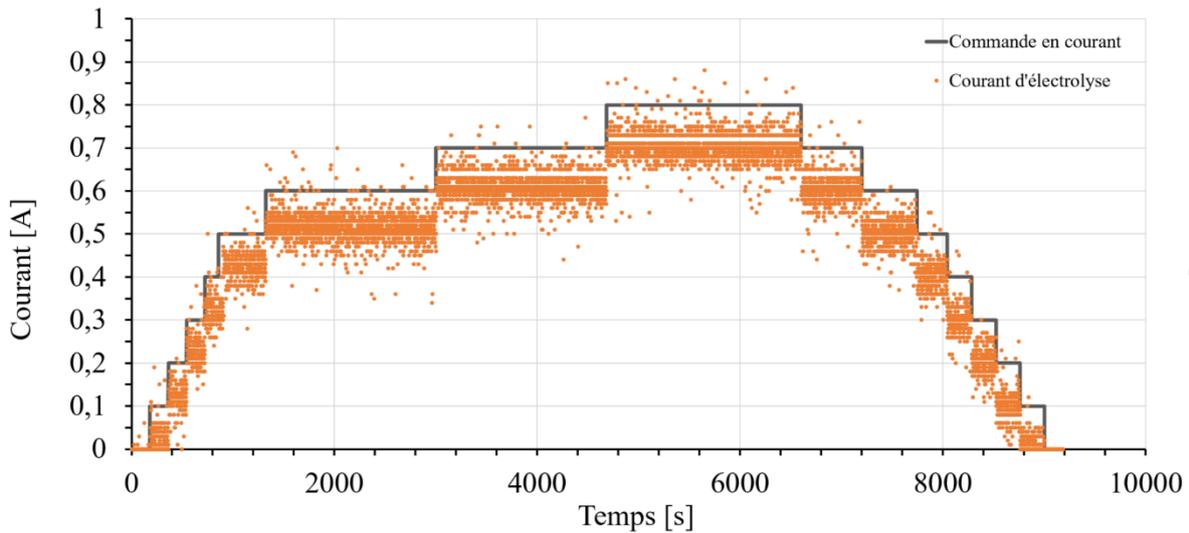


Figure 84: Signal du courant (commande et courant injecté)

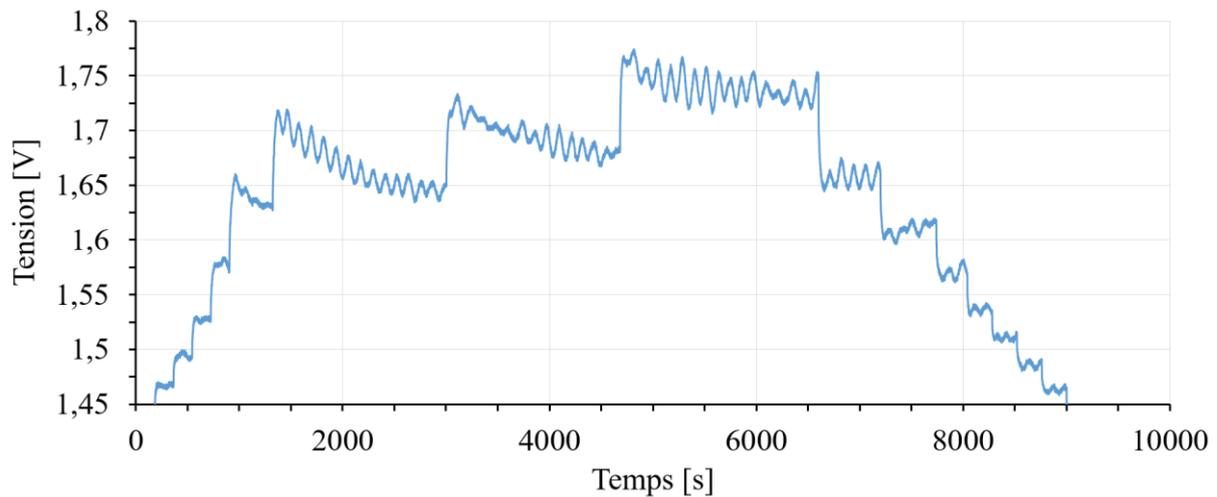


Figure 85: Signal de la tension observé ($T_{\text{anode}} : 65^{\circ}\text{C}$, Patm, débit anode et cathode : 0.9 l/min)

Lors de l'analyse du signal de la tension, il est possible d'apercevoir des perturbations majeures se traduisant par une composante sinusoïdale et sur certains paliers ainsi qu'une tension qui décroît jusqu'à une stabilisation. Lorsqu'une comparaison entre la température de la cellule et le comportement sinusoïdal du signal de tension est faite, il est possible d'en déduire une corrélation eux. Lors de la régulation en température du système, un asservissement par un PID est réalisé, donnant lieu à un régime sinusoïdal. En effet, c'est ce que tente de montrer la Figure 86 (c), superposant la composante sinusoïdale extraite du signal de la tension (en bleu) à la température cathodique de la cellule PEMWE (en rouge). Dans le cas de la seconde perturbation, l'hypothèse faite est que pour certains points de fonctionnement (en général pour des valeurs de courant de plus en plus fortes), les phénomènes électrochimiques au sein de la PEMWE ont besoin d'un certain temps avant de se mettre en place, avant

d'avoir un comportement quasi stationnaire. Lors d'un changement de palier de courant, le système se retrouve perturbé, cherchant de nouveau à atteindre un équilibre électrochimique.

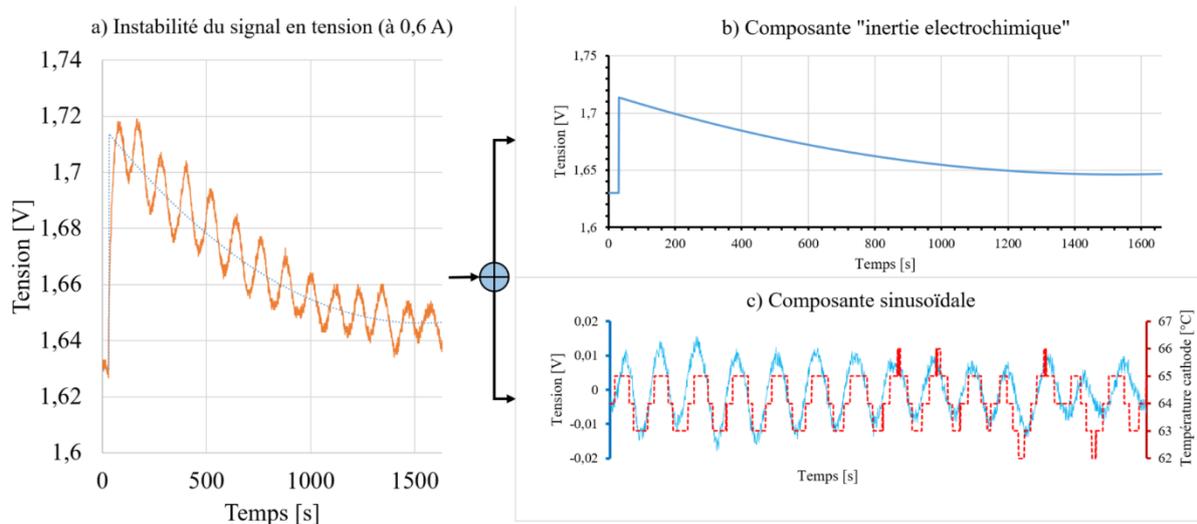


Figure 86: Décomposition de l'instabilité observée sur le signal de la tension

Cependant, lors d'un changement de palier durant l'expérimentation, lorsque la tension est déjà proche de la limite fixée, cette instabilité peut entraîner la tension au-delà de cette limite. Il est important de préciser que l'AME utilisée ici avait déjà beaucoup d'heures de fonctionnement réalisé par d'autres expérimentateurs avant le démarrage des tests effectués ici. La tension limite de 1.8 volt a été imposée pour la réalisation d'un maximum de protocole avant la mort de l'AME (pour une préservation de l'AME). Le mode galvanostatique a été choisi ici afin d'observer l'évolution de la tension à un courant donné. Tout au long de cette étude, des mesures chronopotentiométriques en mode statique ont été réalisées (augmentation du courant par palier, et non par une rampe). L'augmentation en courant par palier depuis l'OCV (0 ampère) jusqu'à une valeur maximale est faite, suivie d'une diminution par palier afin de revenir au point de départ en courant. Une courbe en escalier croissante puis décroissante en intensité est alors obtenue (Figure 84). Le but est de recueillir les valeurs de tensions correspondantes à cette courbe en escalier afin de pouvoir tracer des courbes de polarisations ($U=f(I)$).

Pour le traçage des courbes de polarisation (Figure 87), il est nécessaire de laisser la tension se stabiliser afin de recueillir les valeurs de tension et courant associés. En faisant la moyenne des valeurs de tension dans la zone quasi stable en tension respectivement pour chaque palier montant et descendant, et en faisant une moyenne entre les valeurs obtenues en palier montant et en palier descendant, on obtient alors une approximation de la courbe de polarisation expérimentale, au vu du signal en courant bruité.

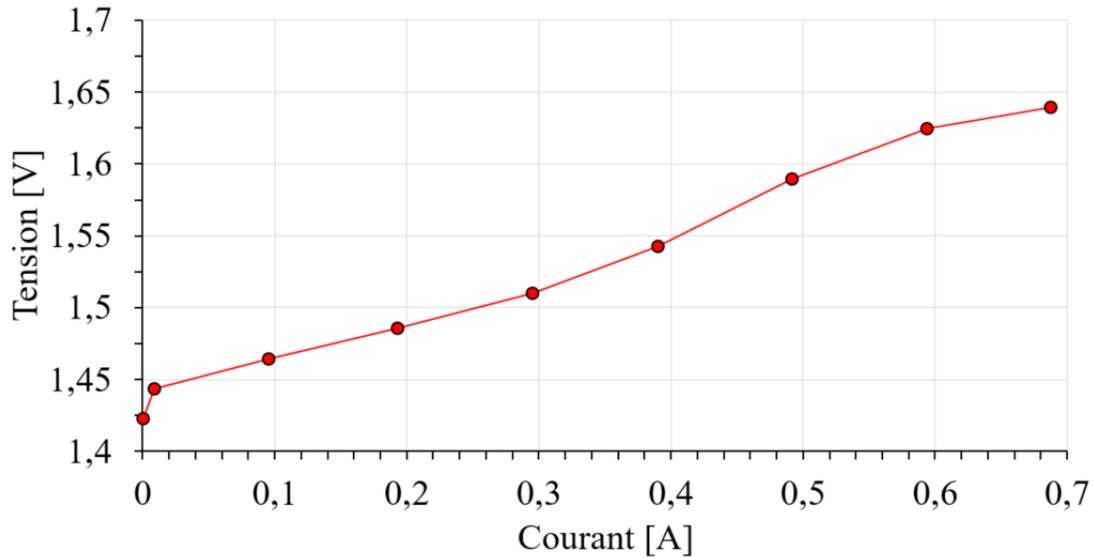


Figure 87: Courbe de polarisation expérimentale (pour $T=70^{\circ}\text{C}$, Débit anode/cathode=0.9l/min)

La courbe de polarisation alors obtenue est représentative de l'état et des performances de la cellule PEMWE, et nous permet d'avoir un avis qualitatif sur celle-ci.

- Tests en température

Il a été vu dans le Chapitre II que la température joue un rôle très important dans le fonctionnement d'une cellule PEMWE et à un fort impact sur ses performances. En effet, les équations thermodynamiques définissant le potentiel standard réversible, thermodynamique, et aussi les équations décrivant la résistance membranaire dépendent toutes de la température. Les échanges thermiques conditionnent alors fortement le comportement de la tension. Il est intéressant d'observer alors la variation de la tension à circuit ouvert lors de la mise en chauffe de la cellule. En regardant sur la Figure 88 l'évolution de la tension, celle-ci se trouve être inversement proportionnelle à la variation de la température. Lorsque la température augmente, la tension à l'OCV diminue progressivement. Lorsque la phase de régulation de la température se met en route, la température se met à osciller et la tension adopte aussitôt le même comportement. La précision et la stabilité de la régulation en température sont alors indispensables pour obtenir un signal en tension le plus stable possible. D'après toutes ces observations, il est alors possible de dire que la température appropriée pour avoir la meilleure performance à l'OCV est la température maximale de fonctionnement (pour avoir la plus petite tension possible). Les spécifications du constructeur de la membrane Nafion doivent être également prises en compte, et spécifient que l'utilisation de celle-ci doit s'effectuer à une température inférieure à 90°C – 100°C . En effet, au-delà de cette température de seuil, les propriétés du Nafion changent entraînant une baisse de la conductivité protonique et la modification de sa propre structure.

Pour les tests réalisés sur ce banc d'essai, la température maximale de fonctionnement correspond à celle du banc, c'est-à-dire 70°C.

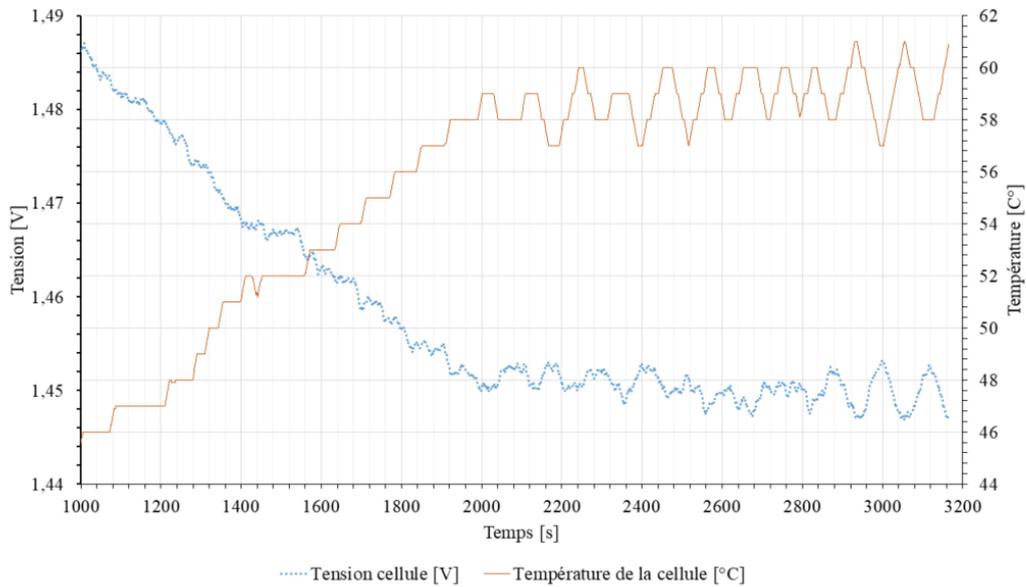


Figure 88: Observation de la dépendance de la tension à la température à l'OCV

Après avoir pu constater et confirmer l'impact qu'a la température sur la tension à circuit ouvert, il est intéressant d'observer l'impact de celle-ci sur les performances de la cellule. Il est facile de s'en apercevoir en traçant différentes courbes de polarisations sur plusieurs températures (Figure 89)

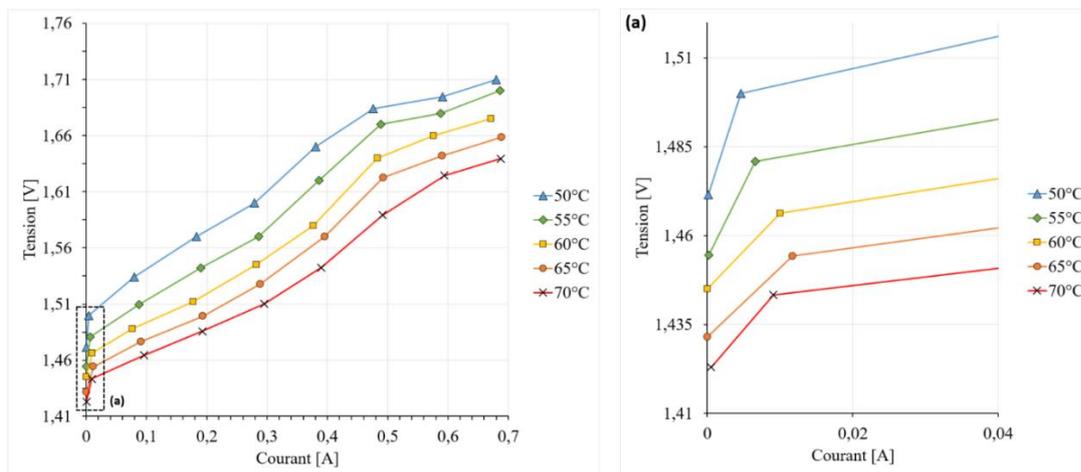


Figure 89: Impact de la température sur les courbes de polarisations (à pression atmosphérique et débit anodique et cathodique à 0.9 l/min), observation du décalage de la tension à l'OCV (a)

La Figure 89 montre que l'augmentation de la température a pour conséquence la décroissance de la tension à l'OCV. Cet impact a pour effet de diminuer globalement la tension sur toute la gamme de courant, et par conséquent, donne lieu à l'amélioration des performances de la cellule PEMWE.

III.2.3.5 Observation expérimentale de la dégradation des performances

Après avoir effectué l'acquisition des signaux en tension et en courant sur une période de plusieurs mois, des pertes progressives en performance ont pu être observées (Figure 90). De plus, il était de plus en plus difficile de réaliser la stabilisation du système au fur et à mesure des expérimentations. L'acquisition des signaux a été faite en échelons comme décrits précédemment. L'étude se porte sur une période de six mois, de septembre à début décembre 2018, et de février à mai 2019. Les signaux de la tension durant cette période montrent de légères pertes avec le temps sur la période étudiée (perte de l'ordre de 0.1V).

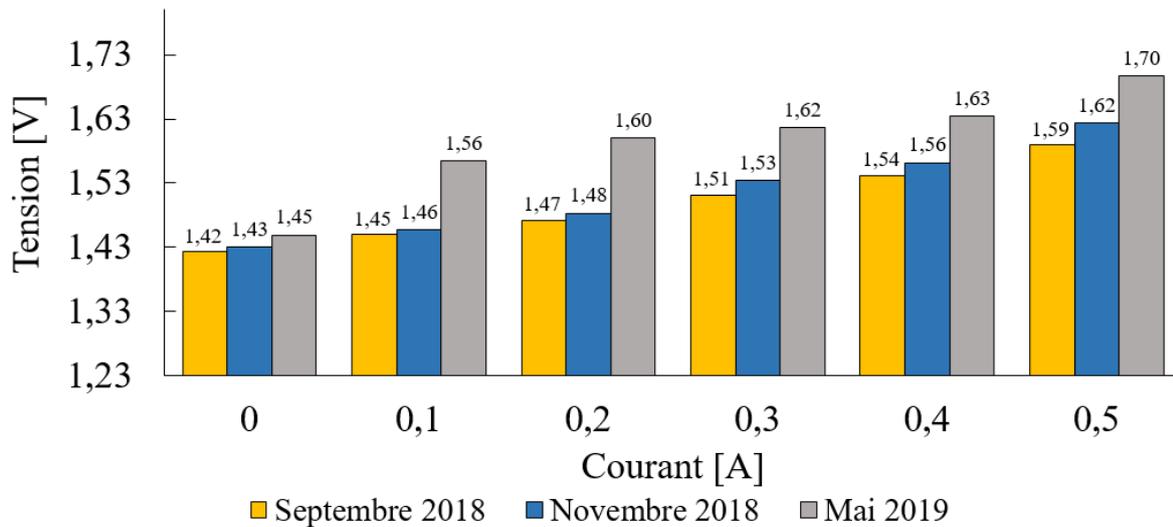


Figure 90: Courbe montrant les pertes irréversibles en tension en l'espace de six mois d'expérimentation ($T=50^{\circ}\text{C}$, P_{atm})

Ce qui a été intéressant d'observer durant cette période est l'évolution de l'instabilité observée sur certains points de fonctionnement après un changement de palier d'intensité. En effet, l'instabilité présente dans le signal de la tension montrée sur la Figure 85 a évolué au fil de l'utilisation de la PEMWE en devenant de plus en plus conséquente. Une hypothèse a donc été posée, définissant cette instabilité comme une conséquence de la dégradation progressive de l'AME. Afin de vérifier l'évolution de cette instabilité en fonction du temps, il a fallu trouver une méthode pour pouvoir la quantifier afin de la comparer sur différentes périodes.

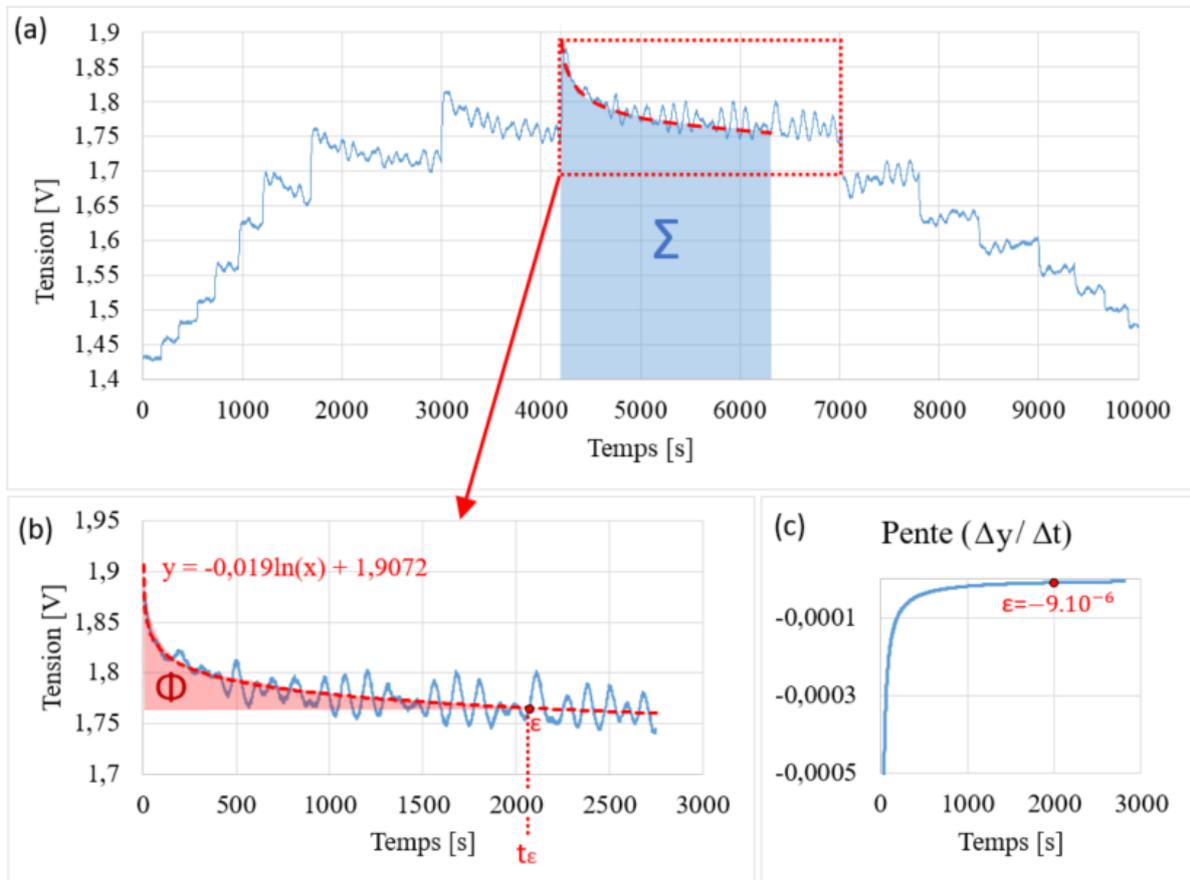


Figure 91: Méthode de caractérisation de l'instabilité présente dans le signal de la tension. La courbe (a) correspond au signal de tension obtenu après la variation de courant par paliers de 0.1A. Le graphique (b) représente un fragment du signal de la tension contenant l'instabilité, sur lequel est superposée la courbe de tendance à celle-ci. La courbe (c) est la résultante à la dérivée de la courbe de tendance y , où epsilon est la valeur choisie pour la fin de l'instabilité.

L'instabilité pourra être définie suivant deux de ses caractéristiques, c'est-à-dire son temps de départ (le pique obtenu au changement de palier), et sa durée (le temps de stabilisation). Afin de déterminer approximativement le moment où le signal est quasi stable, il est possible de définir une équation logarithmique du type $(y = a \cdot \ln(x) + b)$ afin d'obtenir la tendance de cette instabilité (Figure 91 (b)) afin d'obtenir la tendance de cette instabilité (avec a et b des constantes, et t le temps). Mathématiquement, la fonction logarithmique est définie sur l'intervalle $]0, +\infty[$. Un critère de limitation ϵ doit être alors défini, afin de déterminer le temps t_ϵ où se termine l'instabilité. Afin de déterminer ce critère, la dérivée dy de la fonction logarithmique est calculée. Cette dérivée correspondra à la pente de la courbe de tendance y (Figure 91(c)). L'instabilité s'arrête là où la pente de y devient nulle. Le signal est considéré stable lorsque dy est nul, c'est-à-dire que lorsque y est considéré constant, soit $y = U(t_\epsilon)$.

Il est possible alors de choisir une valeur de dy proche de zéro, définissant ainsi le point (t_ϵ, ϵ) , correspondant au critère recherché. La valeur t_ϵ est alors utilisée afin d'isoler l'instabilité qui est

finaleme nt définie entre t_0 et t_ε . En effet, cette méthode n'est pas très précise, mais elle permet de définir un moyen simple afin de déterminer l'intervalle de temps approximatif correspondant à la présence de l'instabilité. À partir de cette étape, il est possible de quantifier l'instabilité en posant deux descripteurs Σ et Φ .

La quantité Σ permettra de comparer l'évolution de l'instabilité ainsi que la dégradation de la tension sur la période de temps définie. Cette quantité correspond alors à l'intégrale de la fonction logarithmique calculée dans l'intervalle $[0, t_\varepsilon]$. La quantité Φ permettra quant à elle d'obtenir la quantification de l'instabilité par rapport au signal stable pour le même courant. Celle-ci ne prend pas en compte la dégradation temporelle de la tension.

$$\Sigma \cong \left(\int_0^{t_\varepsilon} a \ln(t) + b \right) \quad (\text{Eq. III-1})$$

$$\Phi \cong \left(\int_0^{t_\varepsilon} a \ln(t) + b \right) - t_\varepsilon \cdot U(t_\varepsilon) \quad (\text{Eq. III-2})$$

Les quantités Σ et Φ seront utiles afin de décrire l'évolution de l'instabilité observée en fonction du temps. Afin d'extraire tous les signaux dits d'instabilité, et de les comparer entre eux, la valeur ε utilisée est la même pour toutes les opérations d'extractions.

La récupération des valeurs de Σ et Φ a été réalisée pour chaque palier montant en tension sur plusieurs. Afin de réaliser une comparaison correcte, les données utilisées pour la comparaison ont été prises dans les mêmes conditions opératoires. La conductivité de l'eau a également été régulièrement contrôlée afin de ne pas perturber les résultats. Ici l'ensemble des données ont été obtenues pour une température de 70°C à 1 atm pour des débits anodiques et cathodiques fixés à 0.9l/min. Sur un mois, plusieurs jeux de données ont été pris en considération afin d'avoir l'assurance de retrouver approximativement les mêmes instabilités.

La Figure 92 montre la comparaison des différents descripteurs sur plusieurs mois tout en montrant leurs évolutions. La comparaison de Σ pour différents mois montre clairement un décalage des courbes du mois de juin 2018 vers le mois de mai 2019.

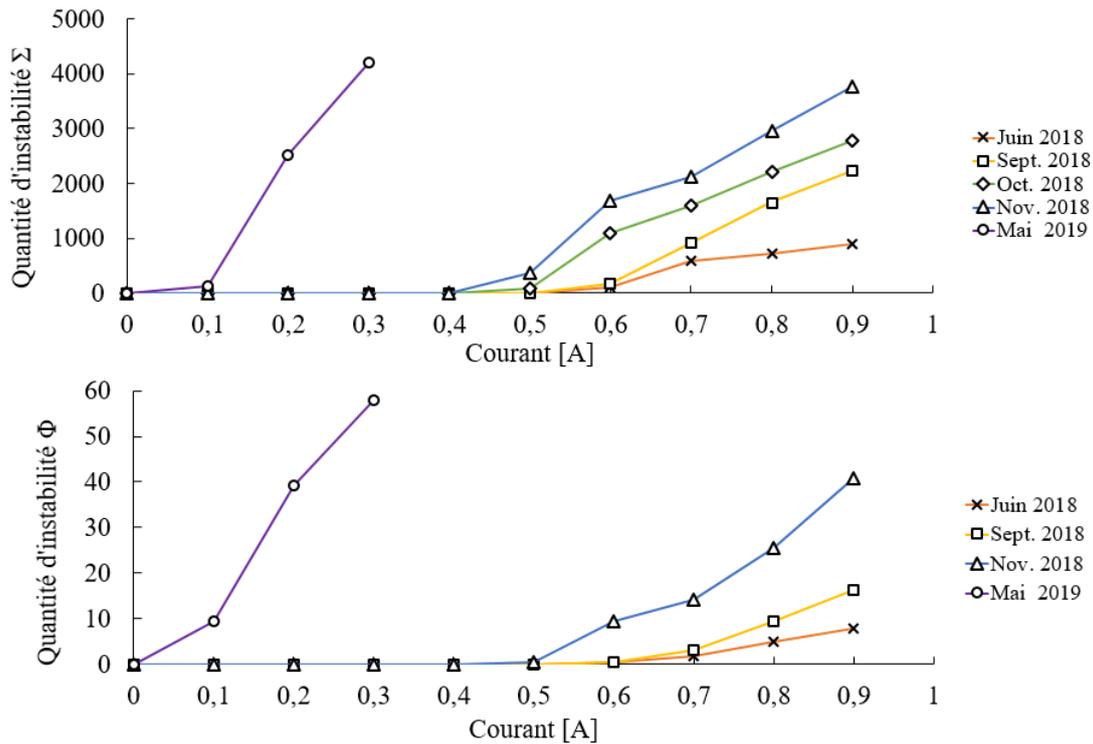


Figure 92: Évolution de l'instabilité en fonction du temps en prenant en compte la dégradation de la tension (Σ), en prenant en compte uniquement l'instabilité (Φ)

L'instabilité apparaît de plus en plus tôt en courant, au fil de l'utilisation de la cellule PEMWE, accompagnée d'une intensification de celle-ci. L'écart entre les courbes se creuse pour des courants de plus en plus élevés. En effet, la tension a de plus en plus de mal à se stabiliser avec le temps pour des courants plus élevés. Les mêmes observations sont faites pour le descripteur Φ . Lors des expérimentations, un autre phénomène a été observé. L'augmentation du pas du palier d'intensité aura pour effet d'intensifier l'instabilité. Par exemple, si on se place à un point de fonctionnement de 0,8A, en changeant de palier à 0,9A, l'instabilité apparaît avec une certaine durée et une certaine amplitude avant de laisser place à la stabilisation du signal. En revanche, si on se place à un point de fonctionnement plus bas (0,5A par exemple), en changeant de palier à 0,9A, l'instabilité sera plus importante tout en possédant une plus grande amplitude et peut mettre plus de temps à se stabiliser. La tension du signal stabilisé est la plupart du temps un peu plus élevée que dans le cas précédent. La variation de la tension semble posséder une inertie, et devient de plus en plus sensible pour des courants plus élevés.

Afin d'avoir une meilleure vision de la dégradation, l'AME de la PEMWE a été remplacée afin de pouvoir comparer les signaux en tension entre l'ancienne AME et la nouvelle. En effet, les instabilités observées chez l'ancienne AME ne sont pas présentes sur les signaux de la tension pour la nouvelle.

AME. La Figure 93 montre bien que les phénomènes d’instabilité observés sont liés à l’état d’usage de la MEA. Ici, la différence est notable au niveau des performances.

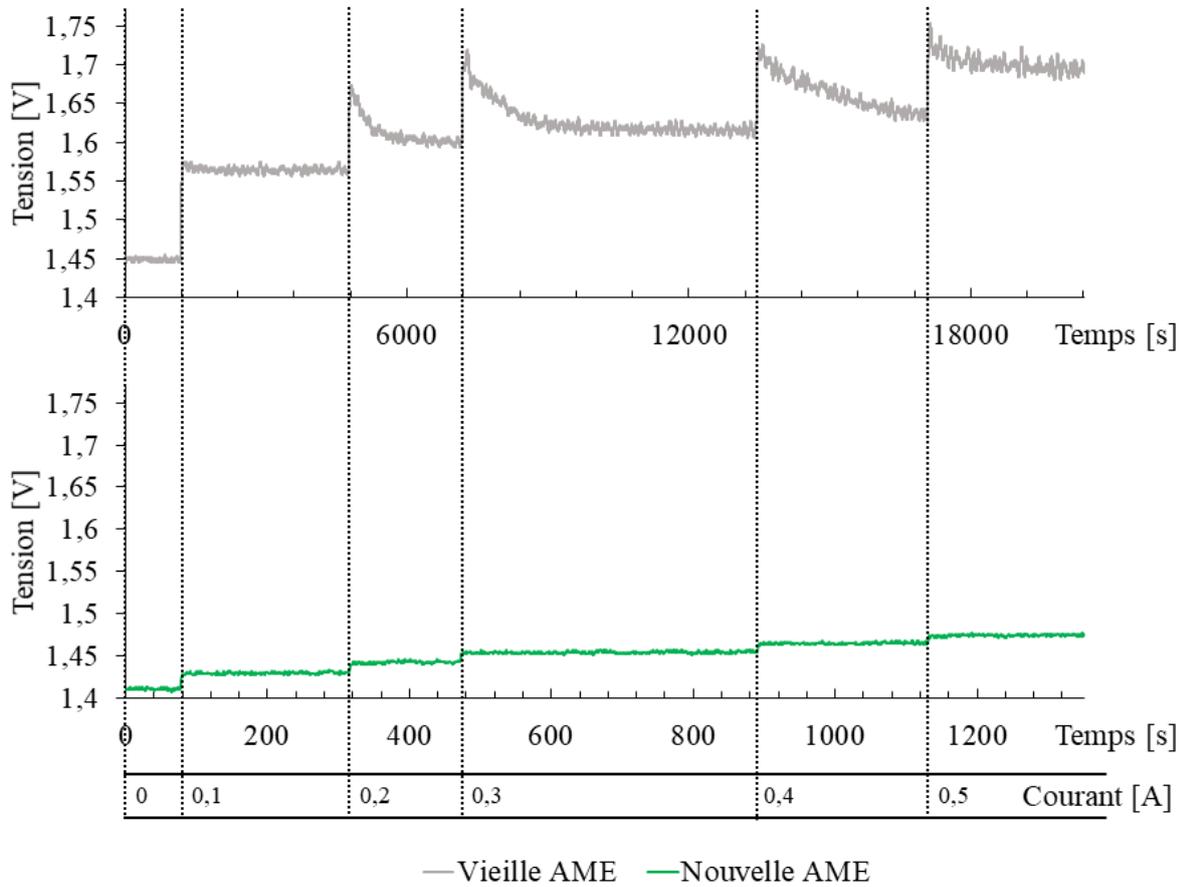


Figure 93: Signal de la tension avec changement d'intensité par palier avec une AME en fin de vie (mai 2019) après changement de l'AME (juin 2019) (T=70°C, Patm)

À 0.6A, la PEMWE possédant la nouvelle MEA ne dépasse pas les 1.5V contrairement à l’ancienne MEA où la tension est au-delà des 1.65V et semble moins stable dans l’ensemble. L’instabilité est bien présente pour l’ancienne MEA. Quant à la nouvelle MEA, ces effets n’apparaissent pas dans la zone de courant étudié. D’autres expérimentations ont montré qu’elles se montrent pour des courants bien plus élevés (vers 50A) pour la nouvelle MEA. Il est possible que le même phénomène de décalage de cette instabilité sur le long terme se reproduise pour la nouvelle MEA, indiquant alors une dégradation progressive de celle-ci. Une hypothèse est que la surface catalytique possède une certaine capacité de transfert de charge, et que lorsque le point de fonctionnement approche de ce point critique, une inertie se met en place, créant ainsi cette instabilité. Lors du vieillissement des sites catalytiques, des dégradations se produisent causant des pertes en surface active, réduisant davantage cette capacité de transfert de charge, décalant ainsi l’apparition d’instabilité vers les basses densités de courant. La Figure 94 permet de montrer les pertes de performances entre l’ancienne et la nouvelle AME pour de très basses densités de courant. À 0.5 ampère, la courbe de polarisation de la vieille AME semble être dans la zone

de fonctionnement régie la polarisation de concentration, alors que celle de la nouvelle AME ne possède pas de décrochage en fin de courbe.

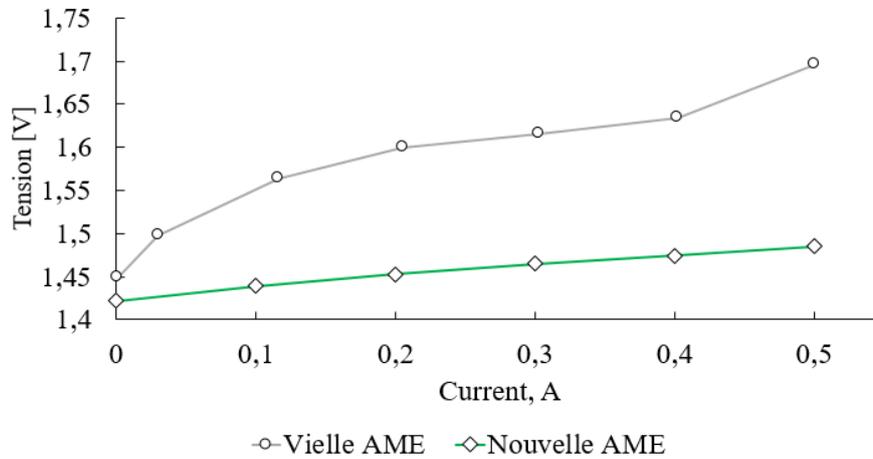


Figure 94: Comparaison des courbes de polarisations de l'AME en fin de vie et de la nouvelle AME

La première courbe du signal de la tension de la Figure 93 montre bien l'importance du temps nécessaire à la réalisation de courbe de polarisation. En effet, celle-ci doit représenter le système dans un état stable. Sur ce banc de test, les points utilisés pour la construction d'une courbe de polarisation sont pris manuellement sur les signaux de tension et de courant, en s'assurant qu'ils se trouvent dans une période où le système est stable. La courbe de polarisation obtenue devrait alors représenter assez fidèlement la PEMWE au point de fonctionnement défini. Sur certains bancs, comme il sera vu plus tard, récupère ces points automatiquement en prenant en compte certains réglages comme le temps de balayage dans un intervalle de tension ou de courant défini.

Lors du changement de l'AME, il est très intéressant d'observer l'ancienne AME afin de pouvoir constater les différentes dégradations apportées lors de la totalité de son temps d'utilisation. On peut également effectuer une comparaison entre la dégradation anodique et cathodique en essayant visuellement de quantifier l'usure des différentes électrodes (Figure 95). La membrane décrite ici a une surface active approximative de 25 cm². Les agrandissements ont été pris grâce à un microscope numérique.

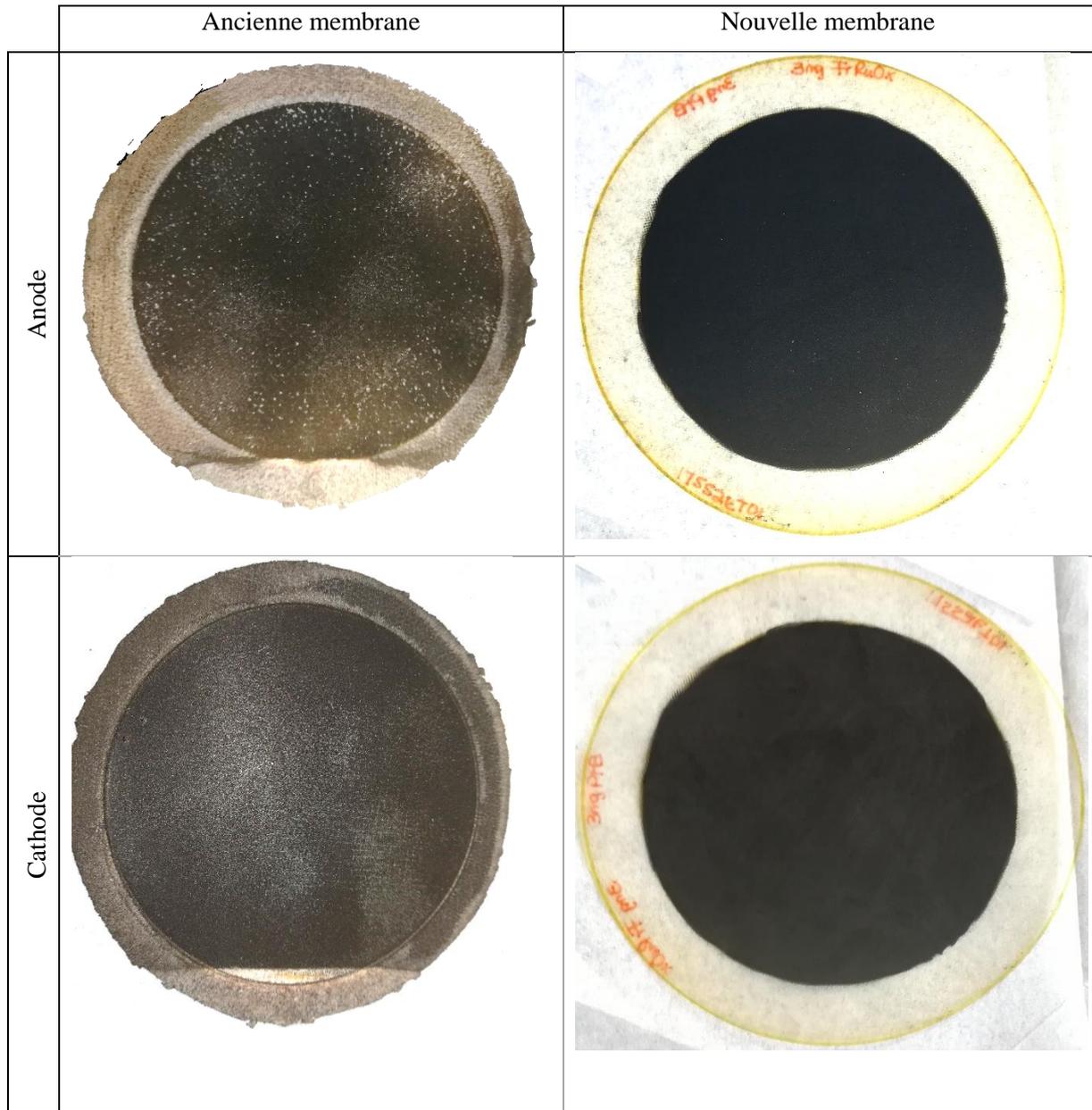


Figure 95 : Comparaison visuelle entre l'ancienne et la nouvelle AME

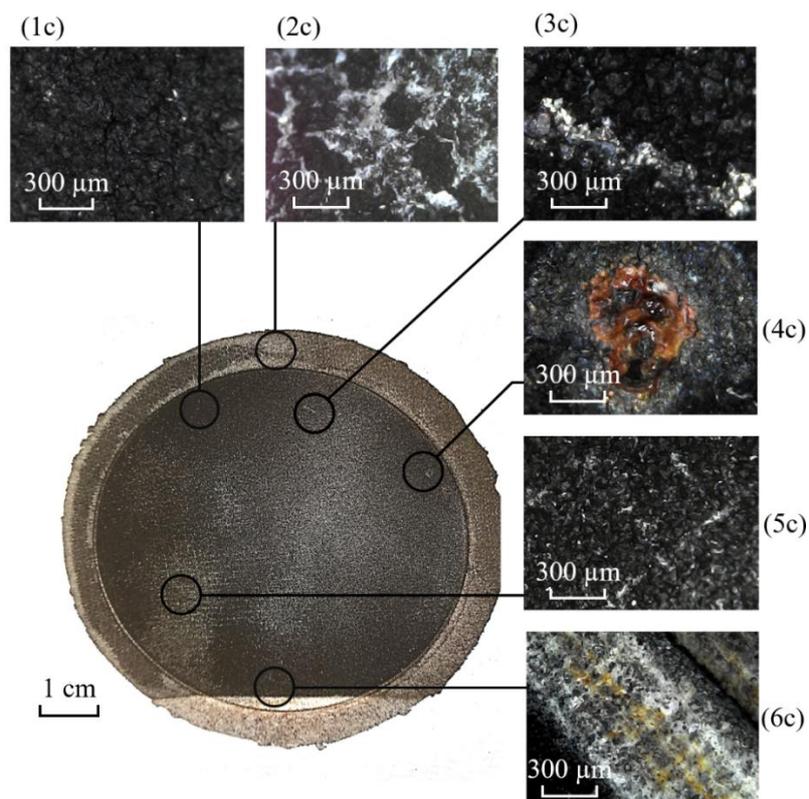


Figure 96: Couche catalytique côté cathode et clichés pris au microscope numérique

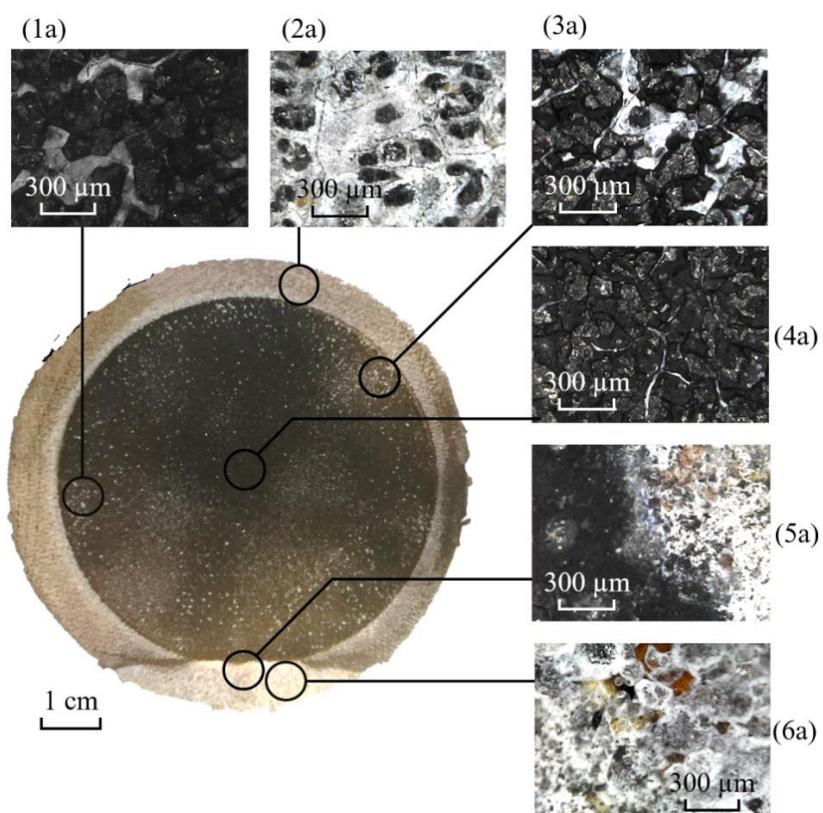
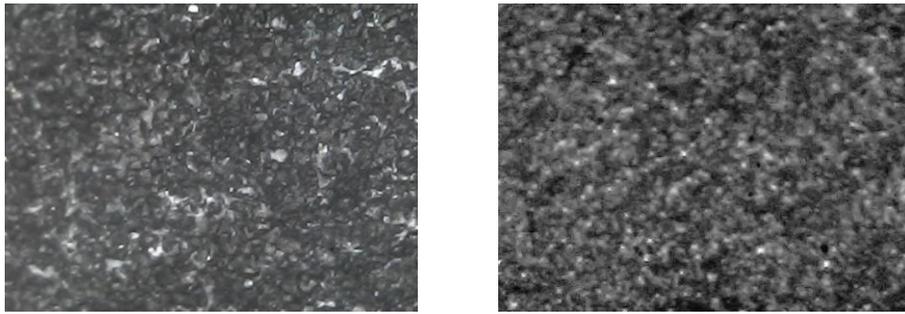


Figure 97: Couche catalytique côté anode et clichés pris au microscope numérique

Lors de l'observation de l'AME en fin de vie, plusieurs constatations ont été faites. En effet, si l'on compare aussi bien que dans le cas anodique que cathodique, on note de fortes dégradations au niveau des électrodes. Si l'on observe sur les clichés 3c, 5c de la Figure 96 (cathode) et 2a de la Figure 97 (anode), on aperçoit des zones blanches correspondant à un arrachement de sites catalytiques (zone où la membrane ne possède plus de points triples). Cela provoque une perte en surface active, et par extension, une dégradation des performances. Il est possible d'observer également des points d'oxydation (image 4c à la cathode) dont la cause n'est pas déterminée. Il est possible d'émettre l'hypothèse de la présence d'une impureté qui s'est oxydée sur l'électrode. Sur une vue d'ensemble, la surface active de l'électrode anodique semble être plus détériorée que celle du côté cathodique. La dégradation ne semble pas avoir été faite uniformément sur l'ensemble des électrodes anodique et cathodique. Sur les clichés 1c à la cathode, la couche catalytique ne semble pas avoir subi beaucoup de dommages par rapport aux autres zones de l'électrode. La mauvaise répartition de la pression de contact entre l'AME et la LGDL pourrait en être la cause.

Anode



Cathode

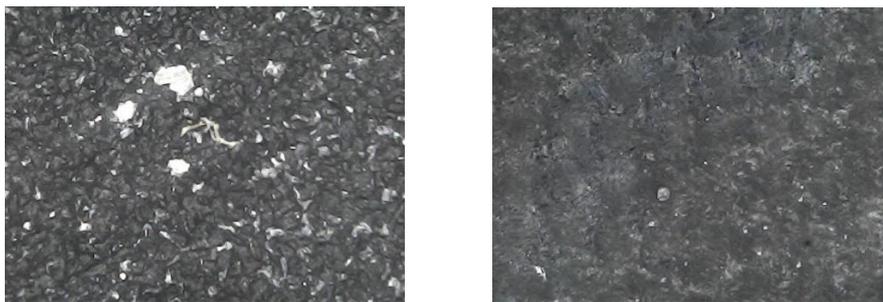


Figure 98: Comparaison des électrodes anodique et cathodique entre une vieille MEA (colonne de gauche) et une nouvelle MEA (colonne de droite)

Il est intéressant de montrer un point de comparaison entre une vieille et une nouvelle membrane afin de pouvoir mieux se rendre compte des dégradations qu'a subies une membrane en fin de vie. Les différents clichés l'exposent particulièrement bien, et mettent en évidence les pertes en surface active

de l'électrode anodique et cathodique. Dans le cas de la nouvelle MEA, il n'y a pas de zone d'arrachement de site catalytique (Figure 98).

III.2.4 Banc de test n°2 pour cellule d'électrolyse à membrane échangeuse de protons

Dans cette section, une description globale du banc localisée sur le site de Saint-Denis de l'île de la Réunion au laboratoire LE²P-ENERGY-Lab sera faite. Une explication plus approfondie sur chaque élément sera faite dans les sections suivantes. Cela permettra par la suite de montrer l'influence de l'environnement de travail sur la façon d'expérimenter et de générer des résultats sur une même cellule PEMWE. Cela a permis également de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus sur le banc d'expérimentation situé à Poitiers. Ce sous-chapitre permettra également de valider expérimentalement les résultats préliminaires de la section II.2, obtenus lors des différentes simulations.

III.2.4.1 Description du matériel expérimental à La Réunion

Le banc de test est un banc industriel fabriqué par la société Materials Mates Italia spécifiquement pour le contrôle et l'analyse de cellules d'électrolyseur PEM. La société italienne est spécialisée dans la fabrication de skid sur mesure. Un cahier des charges a été déposé afin de réaliser la fabrication sur mesure de celui-ci. Le banc de test a été livré le 26 mars 2019 au laboratoire LE²P, et a nécessité quelques mois de tests pour la prise en main, la compréhension et le listage d'éventuel défaut de fabrication. Le banc de test a été livré avec une cellule d'électrolyseur de 40,7 cm² de surface active. Une des caractéristiques de cette cellule, c'est qu'elle possède une fenêtre transparente pour l'observation des bulles. Celle-ci pourra s'avérer très utile afin d'observer les régimes bulleux à l'intérieur de la PEMWE pour différents points de fonctionnement.



Figure 99: Banc d'essai pour PEMWE (Laboratoire EnergyLab/LE²P)

Le banc est composé de quatre parties principales. Une partie sert à l'alimentation en eau (D) et à une part de la gestion fluïdique à l'anode et une autre à la cathode (pression, température, débit, analyse et évacuation des gaz) (Figure 100). Une partie électronique de puissance (B) sert à l'alimentation électrique de la cellule d'électrolyse pouvant fournir une puissance de 2 kW. Il a la possibilité d'accueillir également un stack de maximum 5 cellules d'électrolyseur PEM. Un cryostat pour le refroidissement, jusqu'à 2 kW de puissance thermique, du circuit hydraulique (C) et une partie logiciel pour le monitoring et le contrôle du banc de test sont également présents (A). Une cinquième partie est composée d'une caméra rapide (E), dédiée à l'acquisition d'image à haute fréquence pour une cellule PEMWE équipée d'une fenêtre de visualisation.

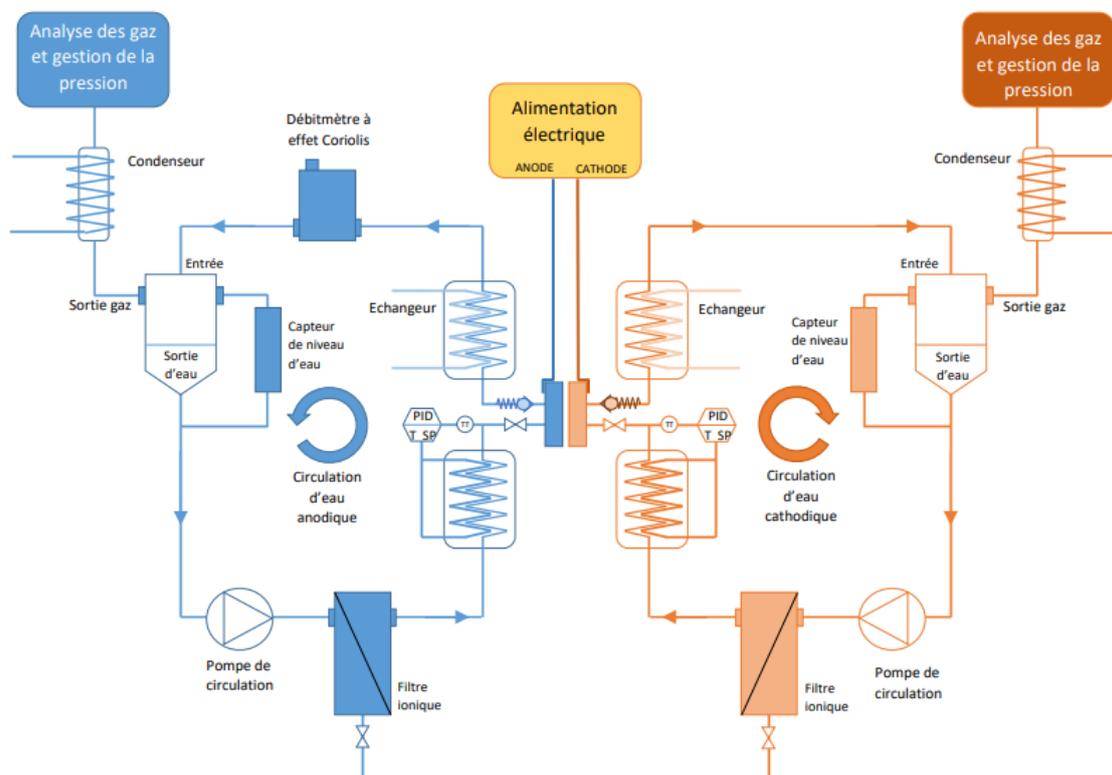


Figure 100: Circuit principal de gestion fluïdique du banc d'essai

Le banc de test est également équipé d'une alimentation pour la cellule pouvant atteindre une valeur maximale de 11V en tension et 200A en courant continu. Celle-ci intègre également un système complet d'analyse d'EIS, capable de fournir un signal AC qui se situe dans l'intervalle 1mHz et 10 kHz, afin de pouvoir effectuer un balayage en fréquence. L'acquisition des signaux ainsi que le tracé des courbes d'EIS se font sur un logiciel conçu spécifiquement pour le banc dédié au paramétrage de l'acquisition et le traitement de la tension et du courant (courbes de polarisation, courbes d'EIS, courbes en paliers).

III.2.4.2 Protocole expérimental

Comme lors des premiers tests effectués à Poitiers, un protocole expérimental a été mis en place. En effet, la première partie des expérimentations sont basées sur les protocoles expérimentaux des tests effectués à Poitiers. Celui-ci a été repris afin de retrouver les résultats qui ont été observés précédemment. La nouvelle AME a été utilisée pour les nouveaux tests. L'expérimentation a débuté par une opération d'activation de l'AME. En effet, l'AME avait commencé son processus d'activation à Poitiers. Afin de continuer son activation, la température de la cellule a été mise à 70°C. Elle a été alimentée par la suite avec une tension de 2.5 volts (Figure 101).

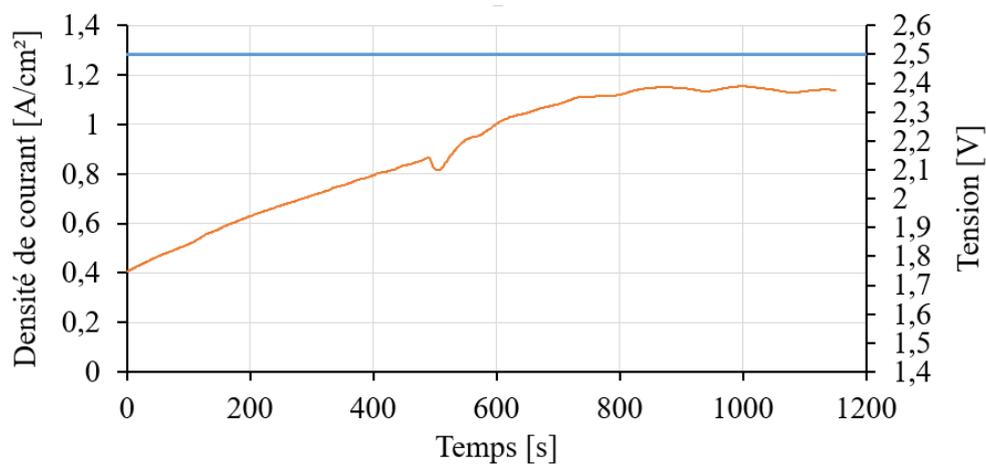


Figure 101: Courbe d'activation à 2.5V: évolution du courant jusqu'à activation (T=70°C, P=1atm)

Les tests à différents points de fonctionnement, en température et en débit ont été réalisés. Les tests ont toujours été réalisés dans un premier temps en mode galvanostatique en utilisant la même cellule PEMWE (cellule de la Figure 69). Les Figure 102 et Figure 103 montrent les signaux d'acquisition respectivement du courant et de la tension.

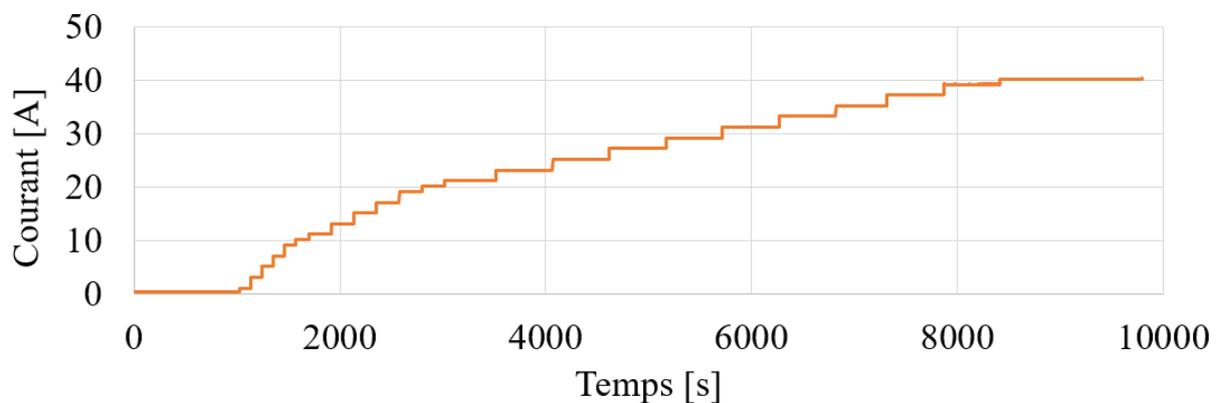


Figure 102: Signal du courant imposé à la PEMWE

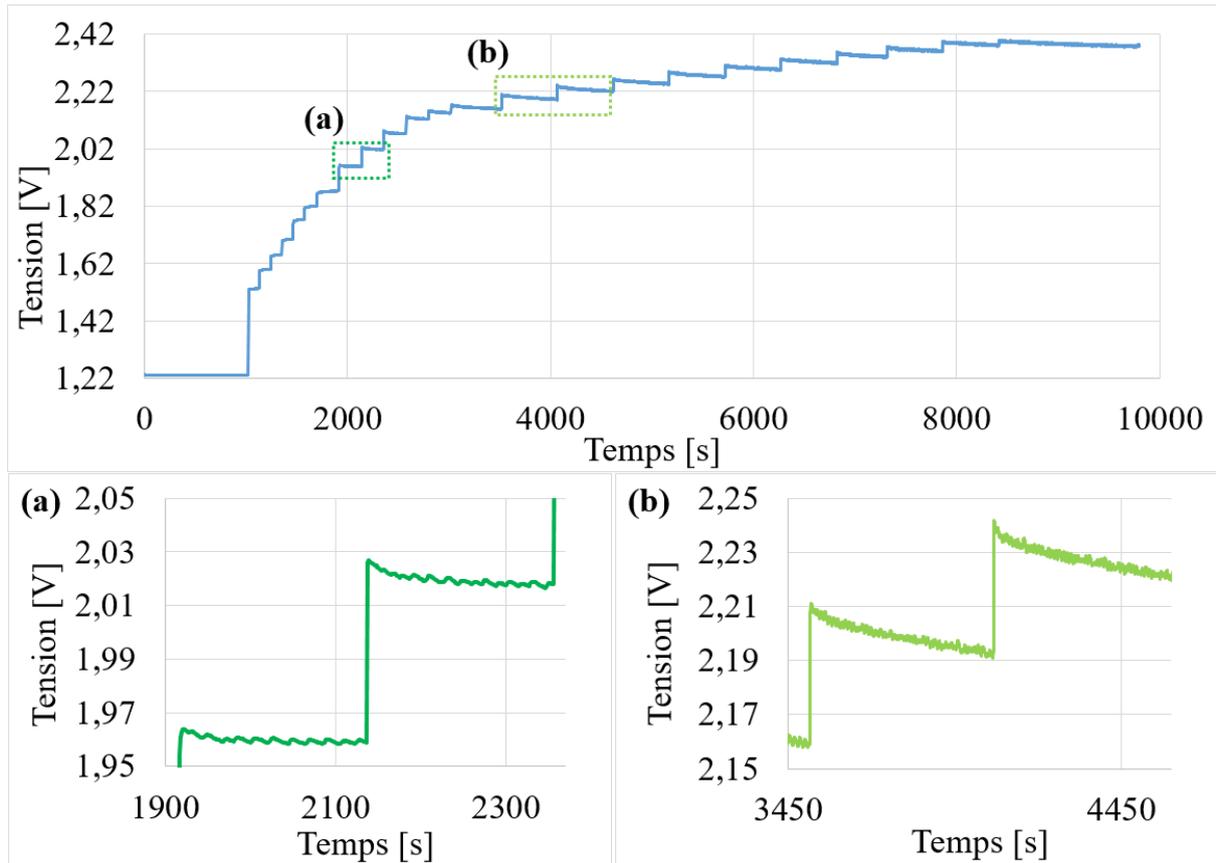


Figure 103: Signal de la tension à 70°C, Patm

Comparé au premier banc, le courant imposé est très stable et correspond très bien à la commande imposée. En observant le signal de la tension, il est possible de retrouver les instabilités discutées précédemment (visible à 2000 secondes pour une intensité du courant électrique de 13 A). Comparées aux observations faites sur la Figure 93, les instabilités apparaissent très tard, 0,2 A pour l'ancienne AME contre 13 A pour la nouvelle (soit à un courant 65 fois plus important). En observant la tension de plus près (Figure 103 (a) et (b)), il est possible de retrouver un des comportements vus sur le signal de la tension de l'ancienne AME, c'est-à-dire une instabilité de plus en plus prononcée pour des courants de plus en plus forts. Il est alors imaginable de s'attendre à un éventuel décalage de ce phénomène vers les bas courants au fur et à mesure des cycles de fonctionnement.

Une des caractéristiques de l'interface "homme-machine" du banc donne la possibilité d'un traçage automatique des courbes de polarisation. Le réglage de celui-ci doit être fait en prenant en considération les différents points vus précédemment, notamment le temps de stabilisation. Il est donc préférable de mettre un temps assez long pour le tracé.

- Tests en température et en débit

Les tests en températures ont été effectués en utilisant le même protocole que pour les tests faits à Poitiers. Les effets de la régulation de la température sont également observables lors des différentes expérimentations réalisées (Figure 104). Pour tous les tests, il a été important de s’assurer de la stabilité de la régulation en température pour une commande donnée.

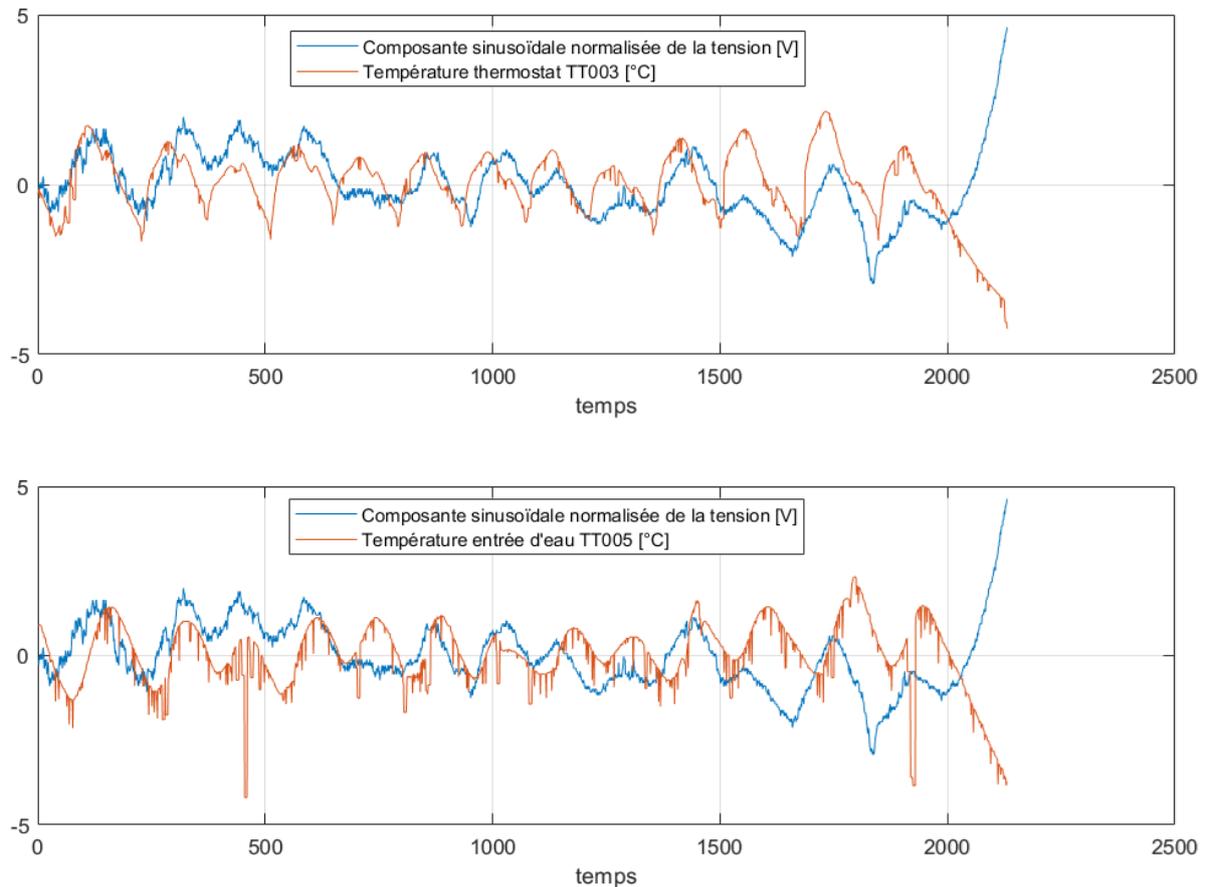


Figure 104: Dépendance de la tension par rapport à la température

Le débit d’eau en entrée d’une PEMWE est une variable très importante lors de son fonctionnement. En effet, il va contribuer à la fois à l’évacuation des produits des réactions se trouvant à l’intérieur de la cellule, et à la vitesse d’apport de réactif. Le siège de l’électrolyse se situe à l’anode, elle doit alors avoir un impact plus important lors de la gestion fluide à ce côté par rapport au côté cathodique, où l’apport en eau sert principalement de vecteur de chaleur tout en aidant à l’évacuation de l’hydrogène produit et à hydratation partielle de la membrane.

Les courbes de polarisations présentées sur la Figure 105 montrent l'influence du débit cathodique (a) et anodique (b) sur les performances de la PEMWE.

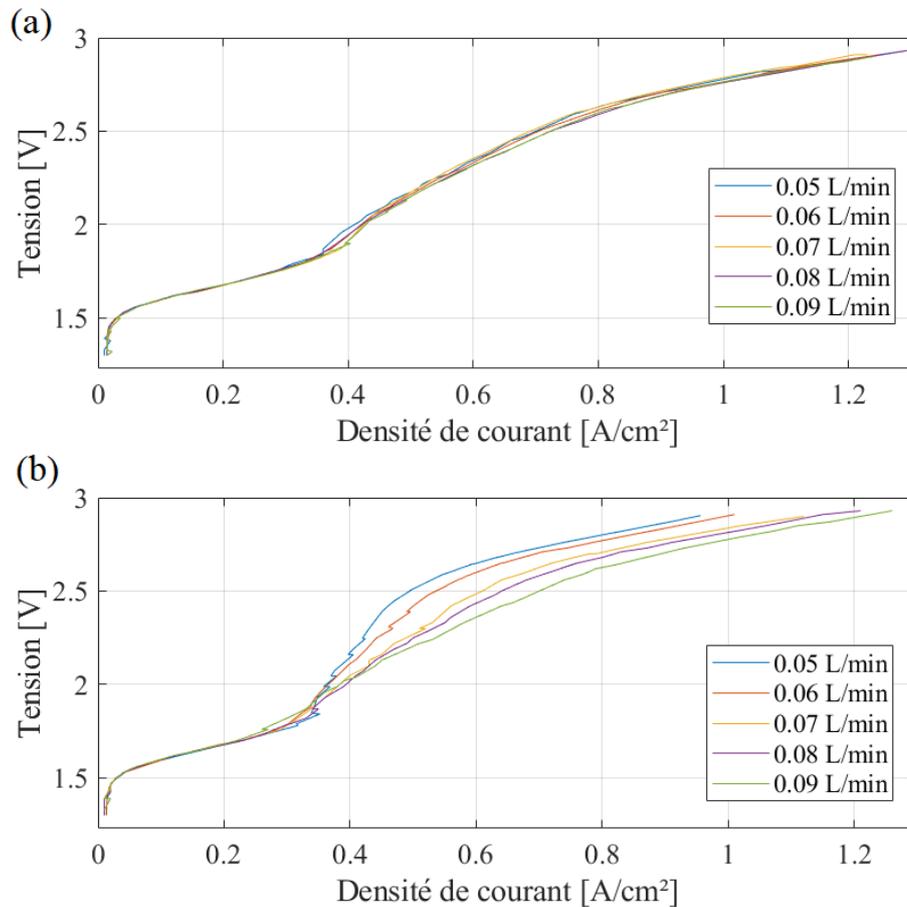


Figure 105: (a) Variation du débit cathodique (débit anodique constant à $0.08 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). (b) Variation du débit anodique (débit cathodique constant à $0.08 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) ($T=30^\circ\text{C}$; $P=1 \text{ atm}$) (topologie matrice).

Sur ces courbes de polarisation, on observe un changement de la pente autour de 0.3 A/cm^2 de densité du courant électrique. Ce phénomène a été observé par Aubras & al. [115]. Il explique que le changement de la pente de la courbe de polarisation correspond à un problème de gestion fluïdique à l'intérieur de la cellule PEMWE. L'hypothèse faite ici est qu'un bouchonnement dû à un changement de régime bulleux est responsable de ce décrochage. En effet si c'est le cas, un changement de débit pourrait donc avoir un impact sur ce changement de pente en la réduisant. Effectivement, il est possible qu'un débit plus important puisse accélérer l'évacuation des bouchons Figure 105 (b). Lors du fonctionnement d'un électrolyseur PEM, il est possible d'observer des régimes bulleux se mettre en place. Les dégagements gazeux pendant l'électrolyse génèrent des bulles qui peuvent adopter plusieurs formes suivant le débit de gaz produits (suivant la quantité d'énergie électrique apportée selon la loi de Faraday). Il est alors possible d'observer l'effet des régimes bulleux suivant des points de fonctionnement défini (Chapitre II (Figure 60) et Figure 106).

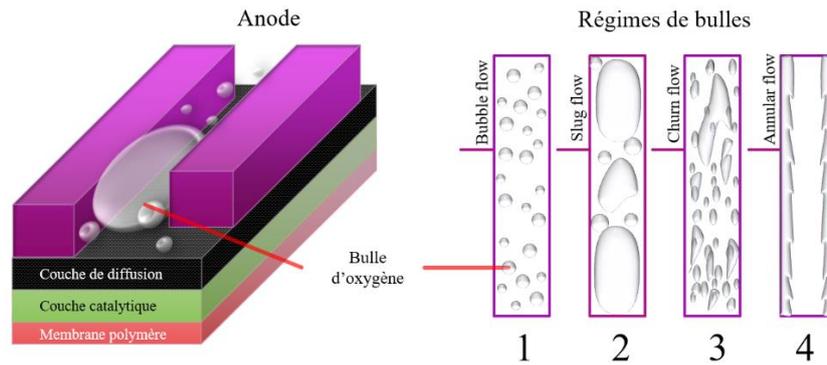


Figure 106: Régimes bulleux pour l'écoulement d'un fluide diphasique

La Figure 107 présente l'effet du débit d'eau à la cathode et à l'anode pour une température de cellule fixée à 70°C. Contrairement à la température de fonctionnement $T=30^{\circ}\text{C}$ (Figure 105), on observe une faible influence du débit anodique sur les performances de la cellule. L'augmentation brusque de la pente de la courbe de polarisation à 0.35 A/cm^2 n'est pas présente, et est sûrement due à une gestion fluidique diphasique plus efficace. À la température de cellule de 30°C , entre les densités de courant de 0.2 A/cm^2 et 1 A/cm^2 , les courbes de polarisations présentent deux variations distinctes de sa propre pente (pente de la tangente à la courbe de polarisation), dues à l'impact important du bouchonnement et du changement de régime bulleux principalement à l'intérieur du compartiment anodique. En effet, un changement de débit influence les régimes de bulles en modifiant entre autres la vitesse de déplacement des bulles, et créant ainsi une perturbation du bouchonnement. Cet effet est plus marqué avec la variation du débit anodique que la variation cathodique. Dans la zone située entre les densités du courant de 0.3 A/cm^2 et 0.5 A/cm^2 sur la Figure 105 (b), on observe que la pente de la courbe de polarisation est forte, car la circulation fluidique est régie par un régime bulleux favorisant le bouchonnement.

Ces comportements ne sont pratiquement pas observables sur les courbes de polarisations pour une température de 70°C , présentant relativement que de faibles variations de la pente de la courbe de polarisation avec le débit dans la plage de courants observée. La température joue alors un rôle très important dans la gestion fluidique diphasique en influençant les régimes bulleux. L'impact du bouchonnement a été également étudié par Majasan & al [97]. Ils montrent dans leur étude que la température joue un rôle sur les régimes bulleux. En effet, sous l'effet de la température, les gaz produits ont tendance à se dilater, prenant plus de place dans les canaux. L'oxygène produit est également moins soluble dans l'eau à haute température. Cet effet a pour conséquence de modifier les caractéristiques spatiales des bulles (augmentant le taux de coalescences des bulles d'oxygène), atténuant les problèmes de bouchonnement, ce que relève la Figure 107.

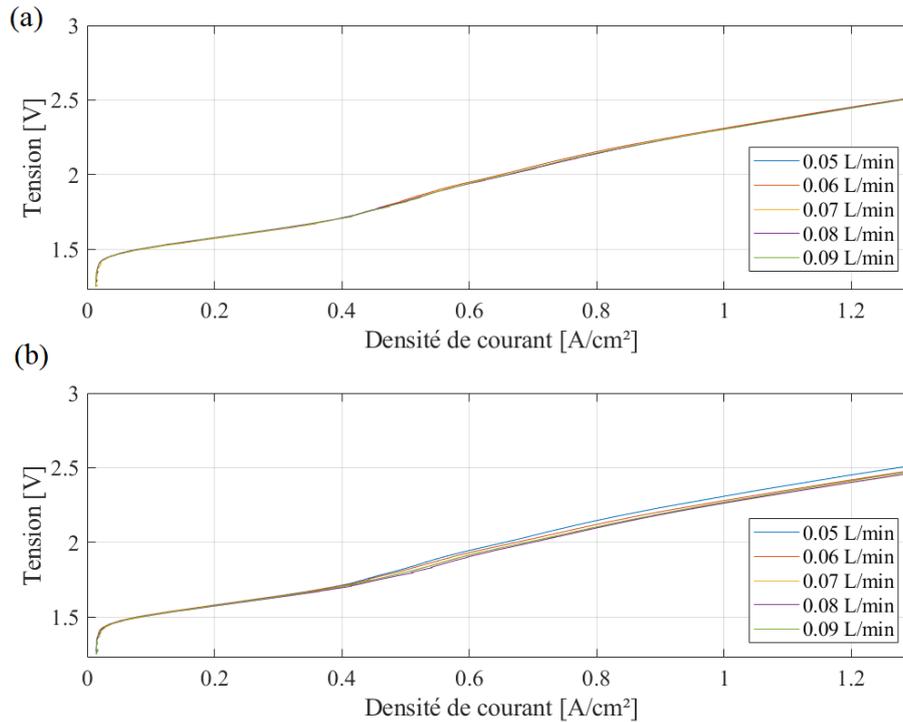


Figure 107: Effet de la température sur les effets du bouchonnement. (a) Variation du débit cathodique (débit anodique constant à 0.08L.min⁻¹), (b) Variation du débit anodique (débit cathodique constant à 0.08L.min⁻¹) (T=70°C; P=1 atm) (topologie matricielle)

- Effet du débit anodique : comparaison entre la topologie matricielle et la topologie grille

Il a été montré que le débit anodique jouait un rôle capital dans la gestion fluïdique, et avait un fort impact sur l'augmentation soudaine de la pente de la courbe de polarisation, décrivant un bouchonnement en moyennes et hautes densités de courant (supérieures à 0.3 A/cm²). Il serait intéressant de voir si ces observations sont également valables pour d'autres topologies. Une étude a alors été réalisée dans ce sens afin de permettre de décrire l'impact du débit anodique couplé au changement topologique. Il a également imposé une pression anodique et cathodique afin de faciliter le transport de matière à travers la LGDL et aussi afin de se rapprocher des conditions de production d'hydrogène ayant un circuit pressurisé pour éviter l'étape de la compression lors du stockage du gaz.

Une comparaison sur les deux topologies qui ont été présentées à la Figure 75 a été alors réalisée. Tout d'abord, une comparaison des courbes de polarisation obtenues à partir de la topologie matricielle et celle en grille a été réalisée, en se plaçant dans les mêmes conditions opératoires (Figure 108).

Il a été possible de tester ces deux topologies expérimentalement afin de pouvoir mener une étude comparative sur celles-ci. En traçant les courbes de polarisation des deux cas d'étude, l'identification de deux comportements est faite. Il est possible d'observer un premier comportement à basses densités de courant (entre 0 A/cm² et 0.36 A/cm²), où la topologie matricielle est légèrement meilleure que la

topologie grille. Cela est visible sur la Figure 108 (c), qui représente l'écart de tension présente entre les deux courbes de polarisations, où la différence de tension ΔU est négative. Une différence de tension négative signifie que les performances de la topologie matricielle sont supérieures à celle de la topologie grille. À l'inverse, une différence de tension positive signifie que les performances de la topologie matricielle sont inférieures à celle de la topologie grille. Pour cette gamme de fonctionnements, même si la différence de tension ΔU est faible, il est très possible que le gain de performances pour la topologie matricielle provienne du fait d'une meilleure répartition d'eau sur l'ensemble de la LGDL. En effet, entre les densités de courant de 0.17 A/cm^2 et 0.36 A/cm^2 , la différence de tension ne varie pas linéairement et présuppose que cette variation n'est pas seulement due aux polarisations ohmiques causées par la différence topologique ou de matériau (la variation de l'écart aurait été uniquement linéaire), mais surtout due à un aspect fluïdique.

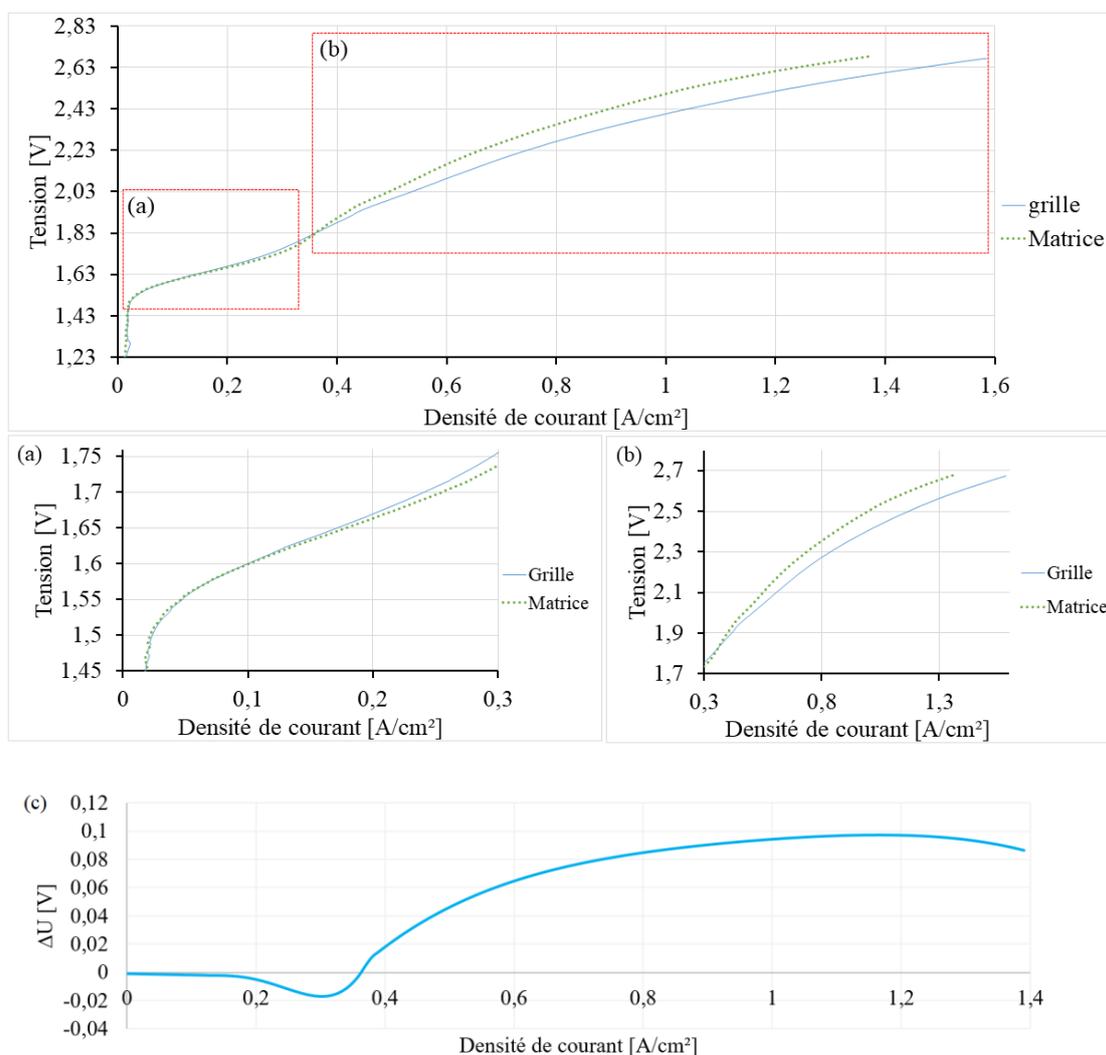


Figure 108: Comparaison des courbes de polarisation entre la topologie matricielle et la topologie grille ($T=70^\circ\text{C}$, débit anodique= 0.05 L/min , débit cathodique = 0.08 L/min , $P_{\text{anode}}=1 \text{ bar}$, $P_{\text{cathode}}=2 \text{ bars}$). En (c) est représenté l'écart de tension ΔU située entre les courbes de polarisation de la topologie matricielle et de la topologie grille.

Un deuxième comportement apparaît lorsque la pente de la courbe de polarisation augmente, pour des densités de courant supérieures à 0.36 A/cm². Les performances de la topologie matricielle se dégradent alors par rapport à la topologie grille (ΔU devient alors positif). Si on émet l’hypothèse que la variation de la pente de la courbe de polarisation est due ici à un changement de régime du fluide diphasique à l’anode, on peut affirmer que la gestion diphasique à l’intérieur de la topologie matricielle est moins bonne que celle de la grille pour des densités de courant supérieures à 0.36 A/cm², rejoignant les prévisions faites lors des simulations décrites à la Figure 73. L’écart entre les deux courbes représentées sur la Figure 108 (c) augmente progressivement de 0.36 A/cm² à 1.2 A/cm² (avec un écart maximal de 0.1V) avant de diminuer légèrement. Cette augmentation montre que les performances ne se dégradent relativement pas de manière constante. Cela voudrait dire que, pour la topologie matricielle, la gestion des bulles à l’intérieur se fait avec une difficulté progressive avant d’arriver à 1.2 A/cm². Au-delà de ce point de fonctionnement, il est possible que la vitesse plus élevée d’évacuation des bulles due à une plus forte production permette une évacuation plus efficace (légère décroissance de la pente de la courbe de polarisation (pour la topologie matricielle) et de l’écart entre les deux courbes de polarisations).

Dans le cas de Figure 109, dans les basses densités de courant, l’augmentation du débit dégrade globalement les performances, mais ces dégradations sont négligeables. En revanche, pour les moyennes et hautes densités de courant, les performances augmentent avec le débit.

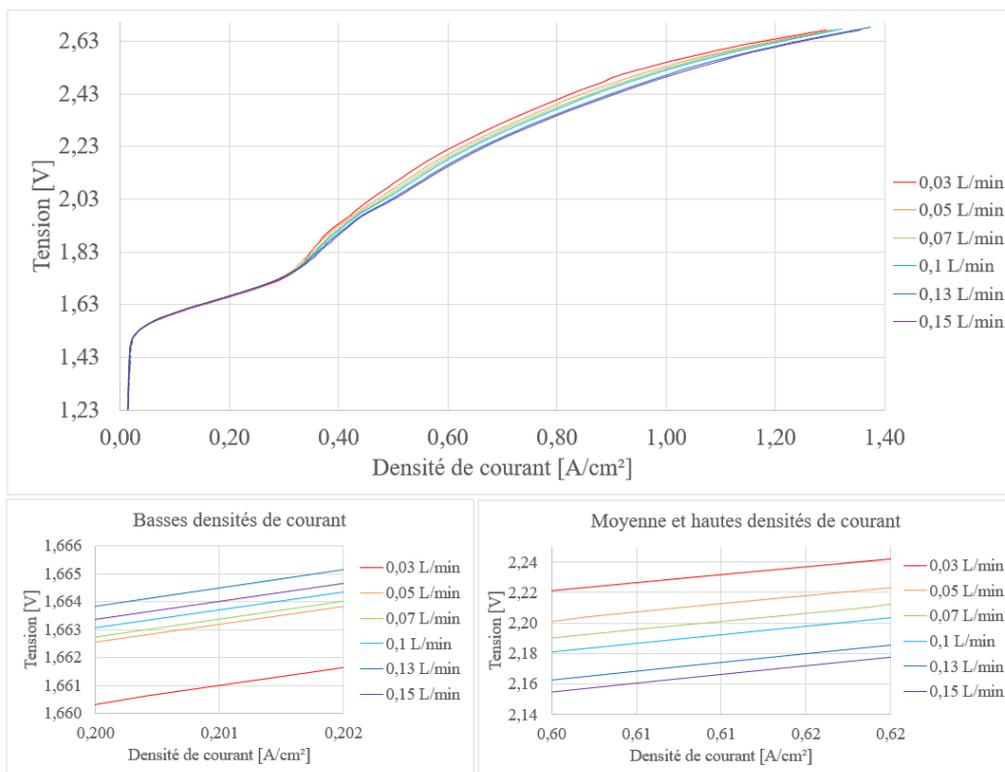


Figure 109: Influence du débit anodique sur la courbe de polarisation de la topologie matricielle (T=35°C, P anode=1 bar, P cathode =2 bars)

Pour une variation du débit anodique de 0.12 L/min (sur la topologie matricielle), une variation maximale de 0.06 V peut-être atteinte à 0.6 A/cm² (Figure 110). En effet, le même phénomène que pour la Figure 108 (c) apparaît ici. La Figure 110 représente la variation de l'écart de tension se trouvant entre la courbe de polarisation avec un débit à 0.15 L/min et les courbes de polarisations possédant d'autres débits allant de 0.03 L/min à 0.1 L/min. Les mêmes observations que pour la Figure 108 (c) pour chacune des courbes peuvent être faites. En effet, à partir d'environ 0.3 A/cm², un écart de tension positif apparaît, traduisant des difficultés de gestions diphasiques au compartiment anodique de la PEMWE. Cet écart s'agrandit jusqu'à atteindre un maximum, qui semble être plus tardif à arriver lorsque le débit est plus élevé. Si l'augmentation de cet écart correspond à un régime bulleux particulier, l'augmentation du débit semble prolonger celui-ci sur des densités de courant plus élevées (ΔU à une valeur maximale à 0.63 A/cm² pour un débit de 0.03 L/min, contre 0.76 A/cm² pour un débit de 0.10 L/min). La décroissance de cet écart pour de hautes densités de courant pourrait être causée par l'augmentation de la vitesse d'échappement des bulles causé par une production d'oxygène plus intensive couplé à l'évolution du régime bulleux à l'intérieur du compartiment anodique. Cet effet a été montré par Jasan et al. [97]. La diminution de l'écart est plus expressive pour de bas débits, car, il est possible que l'augmentation de la vitesse d'évacuation des bulles due au régime bulleux lié à la surproduction d'oxygène soit complémentaire dans l'action d'évacuation des bulles réalisée par le débit. Effectivement, l'évacuation des bulles d'oxygène se fait principalement grâce à l'action du débit lorsque celui-ci est élevé.

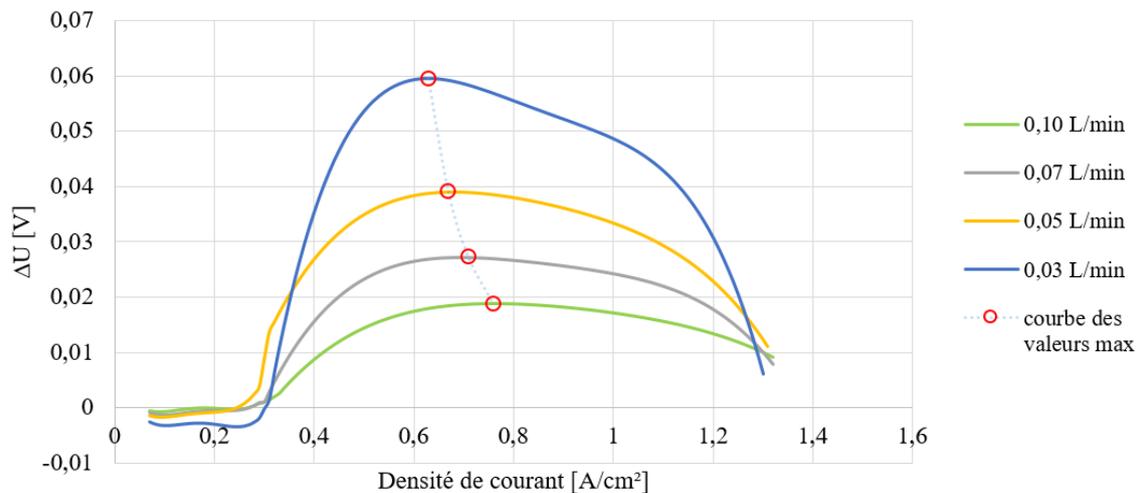


Figure 110: Représentation de l'écart de tension ΔU pour différents débits par rapport à la courbe de polarisation possédant un débit de 0.15 L/min (topologie matricielle). Les cercles rouges représentent la valeur maximale de l'écart pour chacune des courbes.

La Figure 111 montre l'effet du débit anodique sur les courbes de polarisations issues de la "topologie grille". Contrairement à la "topologie matricielle", l'augmentation du débit contribue à la dégradation des performances de la cellule PEMWE. Les trois courbes se dissocient autour de la densité de courant de 0.23 A/cm². En observant l'écart de la tension à la Figure 112, pour une variation de débit de 0.1 L/min, la différence de tension avec la courbe de polarisation à 0.05 L/min peut dépasser 0.2 V.

Contrairement à la topologie matricielle, cette différence de tension continue à croître malgré une diminution du taux d'accroissement se produisant autour de 0.6 A/cm^2 , ce qui se traduit par une dégradation progressive et continue. Concernant les basses densités de courant, le débit n'a pas d'influence apparente.

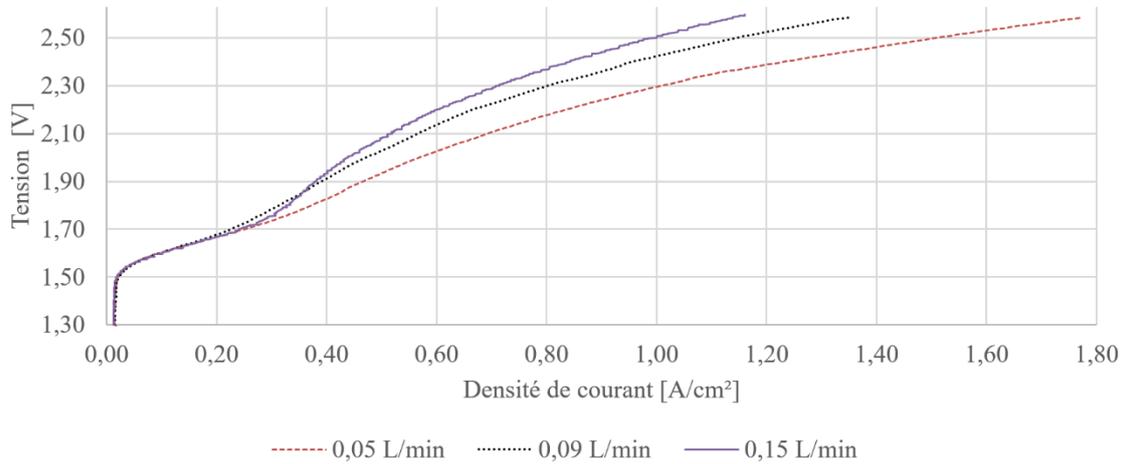


Figure 111: Influence du débit anodique sur la courbe de polarisation de la topologie grille ($T=35^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{anode}}=1 \text{ bar}$, $P_{\text{cathode}}=2 \text{ bars}$, $Q_{\text{cath}}=0.15 \text{ L/min}$)

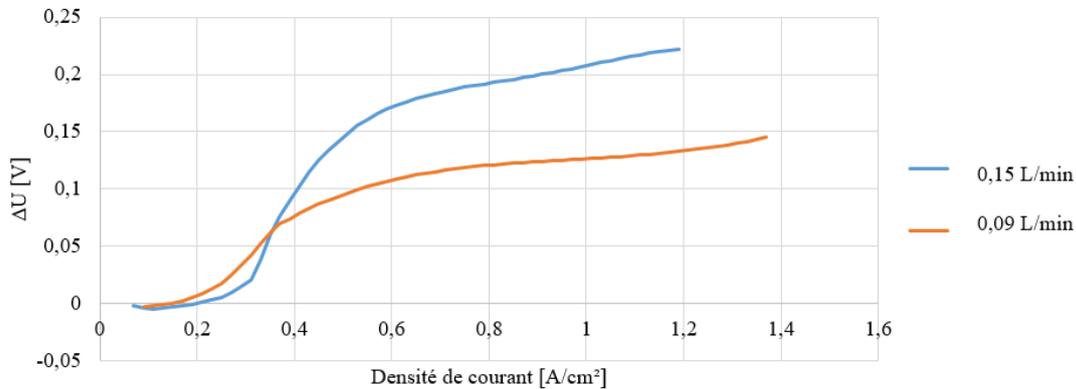


Figure 112: Représentation de l'écart de tension ΔU pour différents débits par rapport à la courbe de polarisation possédant un débit de 0.05 L/min (topologie grille).

La Figure 109 et la Figure 111 montrent l'impact de l'augmentation du débit en moyennes et hautes densités de courant pour deux topologies différentes. En basses densités de courant, l'impact reste négligeable, même si dans le cas de la topologie matricielle, le comportement est inversé en basses densités de courant par rapport aux moyennes et hautes densités de courant. Le débit influence les performances de la PEMWE, et son effet n'est pas le même suivant le type de "topologie de cellule" utilisé. Malgré ces différences, il existe quand même des points de convergence entre les deux topologies concernant les performances mises en avant sur la Figure 113.

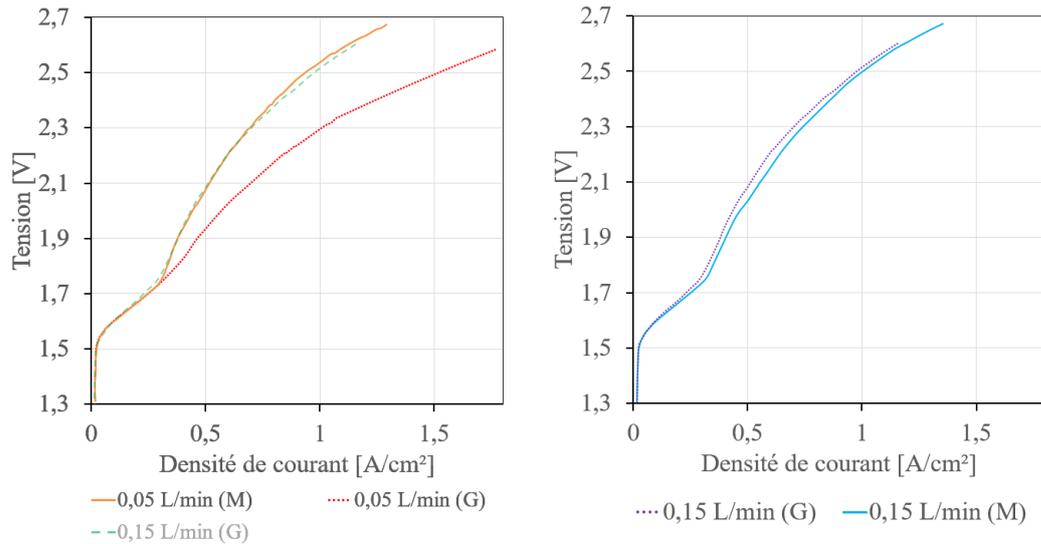


Figure 113: Comparaison des courbes de polarisation des deux topologies étudiées (Matrice (M) et Grille (G)) à haut et à bas débit anodique ($T=35^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{anode}}=1$ bar, $P_{\text{cathode}}=2$ bars, $Q_{\text{cath}}=0.15\text{L/min}$).

Il est possible d'observer sur la Figure 113 les courbes de polarisation des deux topologies pour un débit minimal et maximal testé. Les performances observées avec l'utilisation de la grille pour un débit minimal (0.05 L/min) se démarquent des autres courbes de polarisation à partir de 0.3A/cm^2 . En revanche, on note une importante dégradation des performances pour le débit maximal (0.15 L/min) à partir de la même densité du courant électrique, qui se superpose à la courbe de polarisation de la topologie matricielle pour le débit de 0.05 L/min (entre 0 A/cm^2 et 0.65 A/cm^2). À partir de 0.65 A/cm^2 , les performances semblent légèrement s'améliorer pour celle-ci. Là où les performances de la PEMWE augmentent lorsque le débit augmente avec la topologie matricielle, les performances se dégradent pour la topologie de type grille. L'écart entre les performances des cellules obtenues avec les deux topologies est plus prononcé aux faibles débits qu'aux forts débits. Les performances obtenues avec la "topologie grille (G)" se dégradent plus vite que celles obtenues avec la "topologie matricielle (M)" pour différents débits.

III.2.4.3 Discussions du phénomène bulleux dans la grille par rapport à la matrice.

Une hypothèse peut être alors émise sur cette différence. En effet, pour la topologie matricielle, à la sortie de la LGDL, les bulles se forment et subissent directement les forces de poussées provoquées par le débit d'eau (Figure 114). Les bulles sont alors plus facilement détachées et dirigées par les canaux. Plus le débit est important, plus la force est importante et la vitesse de détachement des bulles ainsi que leur évacuation sont élevées. Cela est particulièrement vrai pour les moyennes et hautes densités de courant où la présence de bulles coalescées est forte.

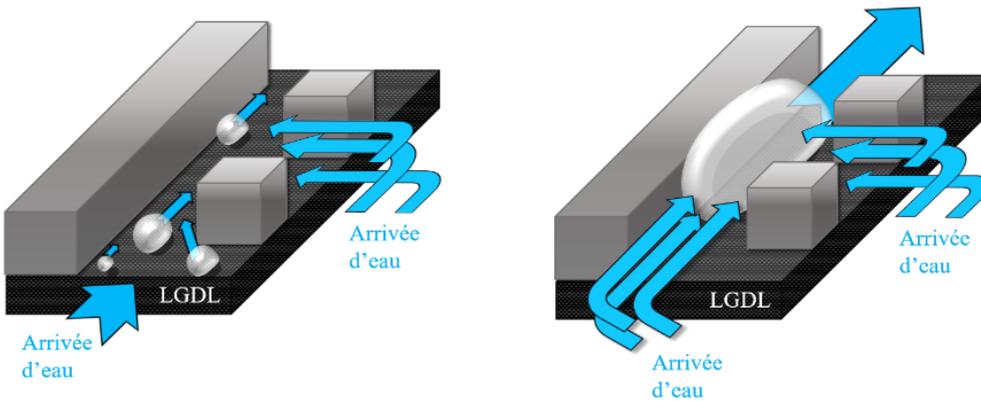


Figure 114: Illustration de la bulle non coalescée (à gauche) et coalescée (à droite) pour la topologie matricielle.

Dans le cas de la grille, les bulles d'oxygène à la sortie de la LGDL sont formées à l'intérieur des clusters de la grille (Figure 115). Lors de leur évacuation, les mailles de la grille peuvent alors représenter un obstacle pour le passage des bulles vers la sortie. Un fort débit va plutôt contraindre l'environnement à confiner la bulle contrairement à un bas débit.

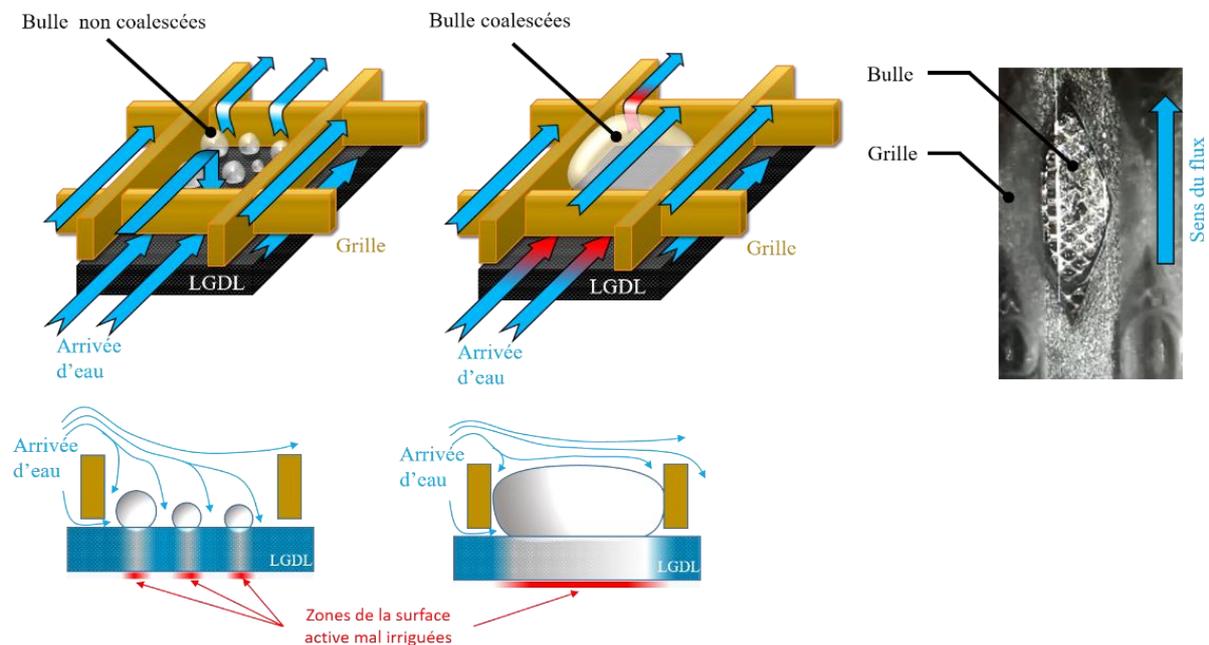


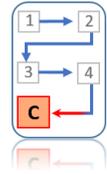
Figure 115: Illustration de l'hypothèse de l'emprisonnement de la bulle et de l'irrigation de la LGDL pour la topologie grille. (La photo en noir et blanc représente une bulle coincée dans un cluster sur une cellule transparente)

L'hypothèse ici est qu'en basse densité de courant pour de hauts débits concernant les deux topologies, l'irrigation de la LGDL en eau ne se fait pas correctement et l'évacuation de l'eau se fait trop rapidement.

L'eau n'a alors pas le temps de pénétrer correctement dans la LGDL pour atteindre l'AME. Concernant la topologie matricielle, lors de l'apparition de bulles coalescées, il est possible que l'effet de l'évacuation de celles-ci soit prépondérant face au problème d'irrigation en eau (Figure 114). Par conséquent, on obtient un gain de performances de la cellule lorsqu'on augmente le débit en haute densité de courant (augmentation de la vitesse d'évacuation des bulles). L'augmentation du débit a alors un impact plus ou moins important selon les régimes bulleux. Lorsque l'on observe la courbe de polarisation de la grille à haut débit sur la Figure 113, il est possible de relever trois comportements. Ces trois comportements pour ce cas sont liés aux régimes bulleux suivants : entre les densités de courant de 0 A/cm² et 0.3 A/cm² règne le régime de bulles non coalescées, et pour les points de fonctionnements supérieurs à 0.3A/cm² le régime de bulles coalescées. On pourrait supposer que lorsqu'une amélioration est observée à partir de 0.65A/cm², c'est en fait le régime « *slug flow* » qui prend place. En effet, les bulles « *slug* » qui sont plus grosses pourraient avoir tendance à moins rester bloquées dans les clusters de la grille tout en s'évacuant un peu plus facilement.

III.3. Conclusion

Finalité des deux premières parties expérimentales



Dans ce chapitre, il a été abordé les premiers tests expérimentaux effectués sur deux localisations différentes, à deux environnements différents (climat océanique de Poitiers en France métropolitaine et climat tropical de l'île de La Réunion) sur deux bancs de tests différents (CETH2 et MaterialMates). Les protocoles qui ont été définis au préalable ont été appliqués dans ces différentes conditions. Les résultats des tests préliminaires ont été retrouvés sur les deux sites.

L'influence des paramètres comme la température et le débit sur le comportement des performances des cellules de PEMWE a été démontrée. En effet, les conditions de fonctionnement et l'environnement des PEMWE ont un fort impact sur les performances de celle-ci. La précision et la robustesse du contrôle de ces paramètres jouent un rôle important pour l'optimisation du fonctionnement des cellules. Il a été vu que la tension électrique a une grande sensibilité vis-à-vis de la température. En effet, pour les premières expérimentations sur le site de Poitiers, l'environnement de la cellule est isolé dans un caisson pour éviter les échanges de chaleur par convection, surtout en hiver où la température de la salle d'expérimentation a atteint les 12°C. Cette température a eu pour conséquence d'un temps de chauffe initial plus important (soit 20 minutes de plus en moyenne comparée à un fonctionnement dans un environnement à 20°C), consommant plus d'énergie pour atteindre la température voulue, conditions pas idéales pour réaliser des cycles de fonctionnements marche/arrêt. En effet, la température de la cellule à température environnementale froide descend très rapidement après un cycle marche/arrêt. Pour des applications pratiques dans des milieux froids, il est alors nécessaire d'isoler thermiquement la PEMWE et son système de contrôle afin de préserver la chaleur résiduelle pour plusieurs cycles de fonctionnement marche/arrêt, et d'économiser de l'énergie utilisée pour le chauffage de la cellule. Concernant les tests réalisés au laboratoire LE2P Energy-Lab à l'île de La Réunion, la température de la salle de test se situait entre 20°C en hiver contre 38°C en été, ce qui ne posait pas de problème pour une mise en route rapide de la cellule, comparé à l'exemple précédent de Poitiers. En revanche, lors de températures environnementales élevées, l'électronique et les éléments informatiques atteignaient des températures critiques lors du fonctionnement, causant le dysfonctionnement du banc de test. Un conditionnement du système de contrôle de la PEMWE est aussi bien important, car elle permet d'avoir un contrôle correct de la PEMWE, tout en ayant un impact énergétique, mais aussi écologique (préservation du matériel).

La comparaison des deux bancs d'essai a pu ainsi, par la même occasion, être réalisée. En effet, les différents tests ont été assez chronophages, et le type de banc expérimental a eu un fort impact sur ce critère. En effet, pour le banc de Poitiers, il a été assez compliqué de réaliser les courbes de polarisation. La variation des paramètres s'est faite manuellement, en s'assurant de la stabilité du

système avant de changer de point de fonctionnement en courant. La précision du courant injecté était assez faible, pouvant avoir une variation de 0.2 A, et était sous-estimée en moyenne de 0.1 A par rapport au courant de commande. Cela se ressentait lors du tracé des courbes de polarisations qui manquaient de précision. Le banc permettait uniquement une acquisition de données brutes en fonction du temps même si beaucoup de variables manquaient de précision lors de l'acquisition (précision de 1°C pour la température, ou de 1 μ S pour la conductivité par exemple). Ce qui donnait des résultats pas très précis, mais restait suffisant pour l'observation de leurs évolutions sur le temps, et pour la réalisation de tests préliminaires. Un travail de tri et de traitement de données important nécessitant beaucoup de temps a dû être fait en amont afin d'avoir des résultats.

Pour de ce qui est du banc installé au laboratoire EnergyLab – LE²P, des résultats plus précis et de meilleures qualités ont pu être obtenus. En effet, le module de puissance du banc servant à alimenter la cellule est vraiment stable et les signaux de la tension et du courant ne contenaient quasiment pas de bruit d'instrumentation. Le caractère automatique des tracés a permis un gain de temps considérable, et épargne une trop grosse étape de traitement des données. Les protocoles ont pris alors beaucoup moins de temps à être réalisés. Le tracé des courbes de polarisation a été fait directement en sélectionnant le temps du tracé, le filtrage et la gamme de tension (en potentiostatique) ou de courant (galvanostatique). D'autres options étaient également disponibles comme l'augmentation du courant (ou de la tension) par paliers de façon automatique en implémentant les paramètres de tracé (temps de palier, amplitude, valeur finale), la possibilité de réaliser des cycles voltampérométriques, des spectrographies d'impédance électrochimique. Cette prise en charge automatique a permis un travail multitâche lors des expérimentations, contrairement au premier banc, nécessitant nécessairement la présence et l'intervention de l'expérimentateur. Cependant, un critère contraignant commun aux deux bancs, c'est la fréquence d'acquisition ne dépassant pas 1 hertz. Il aurait été souhaitable d'avoir des données d'acquisition à haute fréquence afin de pouvoir réaliser des analyses fréquentielles sur les signaux en tension et/ou en courant.

La première campagne expérimentale a permis l'observation d'une conséquence de la dégradation de l'AME sur les signaux temporels en tension. La dégradation progressive des performances et l'observation d'instabilité dans les signaux ont été des signes de détérioration des couches catalytique.

La réalisation des deux campagnes expérimentales a permis la comparaison des performances de cellule de PEMWE assemblée avec deux topologies de canaux de distribution différentes. Des études préliminaires ont été effectuées en simulation afin de pouvoir choisir les topologies de canaux pour la comparaison. Les différents tests réalisés ont pu alimenter les arguments défendant l'importance qu'a la topologie sur les performances de PEMWE et démontré son impact sur les effets de la variation des différentes variables comme la température et le débit. Il a été vu que les PEMWE possédaient plusieurs

zones de fonctionnement en densité de courant, régi par les régimes bulleux. En effet, ces régimes ont une forte influence sur les performances des cellules PEMWE. L'étude de l'influence du débit anodique sur les régimes bulleux en utilisant deux topologies différentes de canaux de distribution ("matricielle et grille") a été effectuée. En effet, l'augmentation du débit a comme conséquence, pour la topologie matricielle, l'amélioration des performances de la cellule aux moyennes et hautes densités de courant, avec accélération de l'évacuation des bulles d'oxygène (majoritairement coalescées). De plus, les hautes densités de courant favorisent l'augmentation de la vitesse d'évacuation des bulles, contribuant à une meilleure irrigation de la LGDL, et par extension, l'atténuation de l'effet du bouchonnement. Contrairement à "topologie matricielle", l'augmentation du débit influence négativement les performances de la PEMWE lorsque la "topologie grille" est employée pour l'assemblage de la cellule. Cela pourrait être dû à la structure de la grille qui empêcherait l'évacuation de bulles coalescées, emprisonnées dans les mailles de la grille. Un fort débit contraindrait la bulle coalescée à rester cloisonnée.

Dans le Chapitre IV, les méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées afin de voir avec plus de précision, l'impact du débit sur le fonctionnement interne de la PEMWE.

CHAPITRE IV

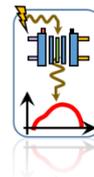
IMPACT DU DÉBIT ET DE LA TOPOLOGIE SUR LE
TRANSFERT DE CHARGE ET DE MASSE

Table des matières

IV.1. INTRODUCTION	145
IV.2. METHODE ET EXPERIMENTATION	150
IV.2.1. CARACTERISTIQUES DES DEUX CELLULES PEMWE TESTEES.....	150
IV.2.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	150
IV.2.3. EFFET DE LA MAUVAISE GESTION FLUIDIQUE SUR LA PEMWE.....	152
IV.2.3.1. Basses densités de courant : $J < 0.17 \text{ A.cm}^{-2}$ (U : [1.5V à 1.65V]).....	154
IV.2.3.2. Densités de courant intermédiaires : $0.17 \text{ A.cm}^{-2} \leq J < 0.38 \text{ A.cm}^{-2}$ (U : [1.7V à 1.9V])	155
IV.2.3.3. Fortes densités de courant : $J > 0.38 \text{ A.cm}^{-2}$ (U : [2V à 2.6V]).....	157
IV.2.4. CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT	158
IV.2.4.1. La résistance.....	159
IV.2.4.2. La capacité parfaite C et imparfaite CPE	160
IV.2.4.3. Circuit équivalent simplifié et modèle mathématique.....	162
IV.2.4.4. Simulation et évolution des paramètres en fonction de la tension.....	163
<u>IV.1.1.1.1. Résultats de la minimisation des paramètres :</u>	164
IV.1.1.1.1.1. Paramètres du transfert de masse.....	166
IV.1.1.1.1.2. Paramètres du transfert de charge	168
IV.1.1.1.1.3. Résumé de l'interprétation des paramètres du transfert de masse et de charges	173
IV.2.4.5. Visualisation des bulles et relation avec la résistance de transfert de masse	173
IV.2.5. EFFET DU DEBIT SUR LES SIE	182
IV.2.5.1. Influence du débit sur l'évolution des paramètres.....	184
IV.2.6. INFLUENCE DE LA GEOMETRIE SUR LES PARAMETRES A FAIBLE DEBIT ANODIQUE.....	186
IV.2.6.1. Résistance ohmique et résistance totale	187
IV.2.6.2. Transfert de charge et transfert de masses.....	188
IV.3. PERSPECTIVES DE CHAPITRE.....	189
IV.3.1. COURBES DE POLARISATION, SURTENSION BULLEUSE ET PARAMETRES P ET N.....	189
IV.3.2. ANALYSE SUPPLEMENTAIRE DE SPECTRES D'IMPEDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	190
IV.3.2.1. Influence de la température et de la pression.....	190
IV.3.2.2. Boucles inductives en basses fréquences.....	190
IV.4. CONCLUSION	193

IV.1. Introduction

Présentation de la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique



Jusqu'à maintenant, la caractérisation de la cellule PEMWE s'est faite avec des méthodes non intrusives comme l'analyse des signaux temporels en tension et en courant, en traçant des courbes de polarisation. Ces méthodes permettent d'avoir une image globale des performances de la PEMWE sans pour autant décrire les différents phénomènes se déroulant à l'intérieur d'une cellule en fonctionnement. Ce chapitre a pour objectif de réaliser une étude se basant sur la technique de caractérisation par la méthode des SIE (*EIS*) afin de pouvoir avoir une meilleure compréhension des PEMWE. Il sera également possible d'observer le comportement des spectres d'impédance obtenue dans les zones dites de bouchonnement.

Il a été vu dans les chapitres précédents que les systèmes PEMWE possèdent un comportement non stationnaire et non linéaire lorsque le courant ou la tension varie. Il existe une méthode permettant de décrire les phénomènes dynamiques internes, la spectroscopie d'impédance électrochimique ou SIE (*EIS* en anglais). Contrairement aux courbes de polarisation, la SIE est une technique intrusive pour une PEMWE. En effet, la caractérisation par SIE nécessite l'injection d'un signal sinusoïdal parasite aux bornes de la PEMWE, s'additionnant au signal de la tension stable. La fréquence du signal injecté est alors modifiée, en balayant un intervalle de fréquence fini et borné. La réponse en courant est alors récupérée, et l'image de l'impédance complexe \underline{Z} est construite [1] [2] (Figure 116).

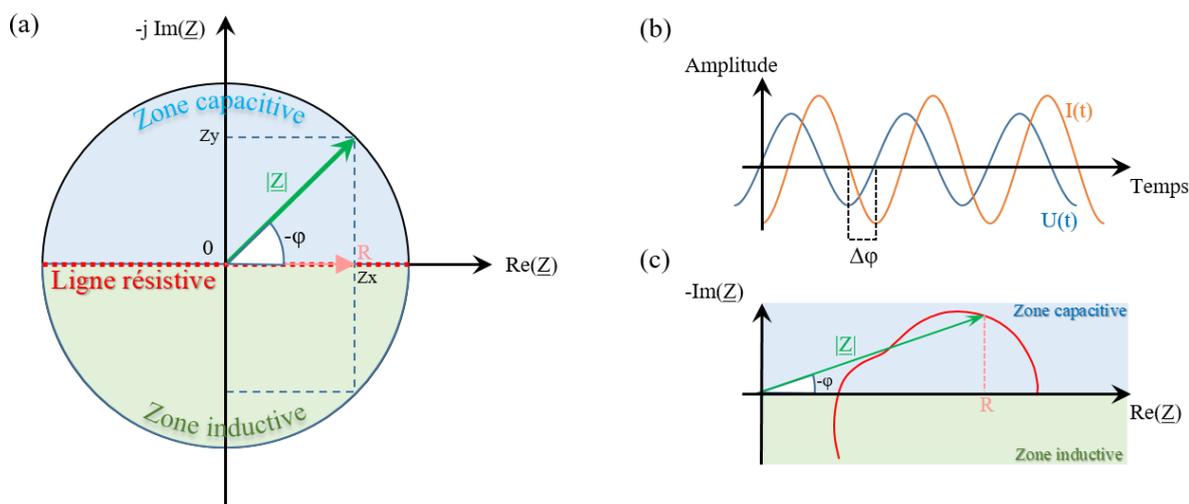


Figure 116: Représentation de Fresnel des caractéristiques de tracé des SIE

Afin de pouvoir utiliser cette méthode de caractérisation, il faut s’assurer que le système est causal, se situant à un point de fonctionnement stationnaire, où la variation du courant est reliée linéairement à la variation de la tension. Ce sont les critères de linéarité, de causalité, de stabilité, pour un système à impédance finie. Comme énoncé précédemment, la PEMWE est un système non linéaire, ne répondant normalement pas au critère de linéarité. Mais il est possible de contourner ce problème en supposant que le système est linéaire pour de très faibles variations de tension. L’amplitude du signal composite est alors calculée afin que le système réponde approximativement au critère de linéarité (Figure 117). Il faut alors que l’amplitude de la perturbation soit inférieure à la tension thermique [125], représentant la quantité d’énergie thermique apportée par les électrons à une température donnée. Soit l’amplitude de la perturbation V_p en fonction de la tension thermique V_{th} :

$$V_{th} \equiv \frac{RT}{F} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

Où :
$$V_p < V_{th} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et F la constante de Faraday.

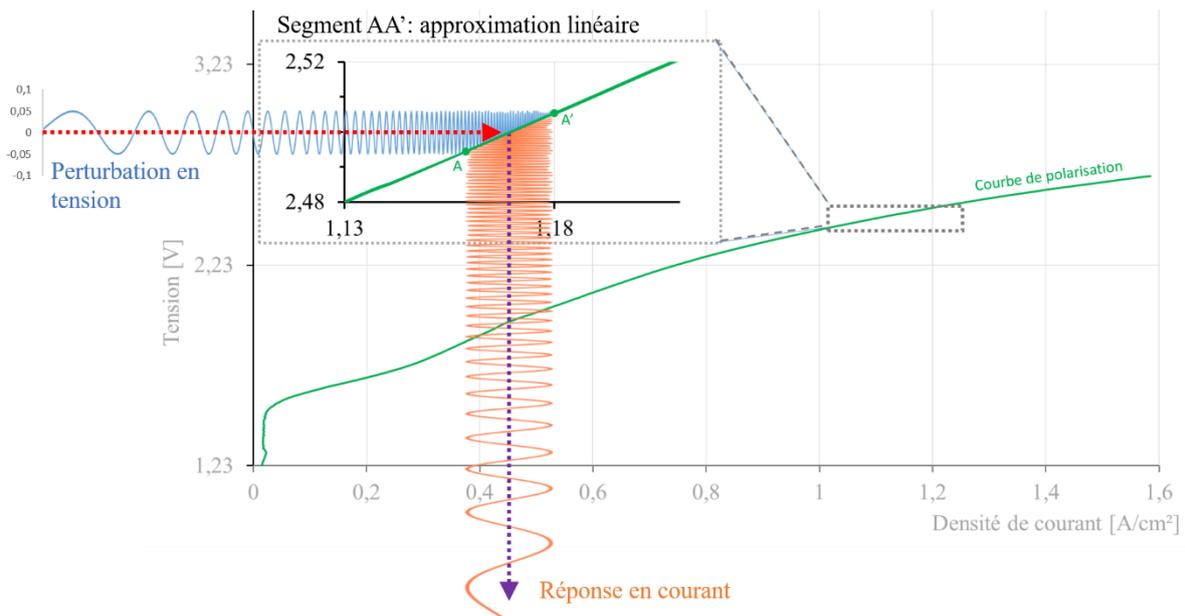


Figure 117: Figure explicative de la méthode d'obtention des signaux d'EIS pour un point de fonctionnement de 2.5 volts

Les différents protocoles expérimentaux qui vont suivre ont été réalisés à une température supérieure ou égale à 25°C pour que le système réponde au critère de linéarité pour une tension V_p inférieure à 0.025V. Le réglage de V_p à une valeur de 0.01 V sera réalisé afin de construire les spectres d’impédance. Dans ces conditions, la PEMWE répond à tous les critères nécessaires à l’utilisation de la méthode des SIE.

Une fois le signal en courant obtenu, réponse de la perturbation en tension, il suffit de calculer l’impédance correspondant. Comme nous le montre la Figure 116, l’expression de l’impédance à elle seule ne suffit pas à obtenir les spectres. Le module $|Z|$ et la phase ϕ doivent être aussi calculés.

La tension sinusoïdale injectée en fonction du temps est de la forme :

$$V_{si} = V_p * \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Où V_{si} est la tension correspondant à la valeur totale de la perturbation, V_p est l'amplitude crête à crête du signal injecté, ω la pulsation (soit $\omega = 2\pi F$), et t le temps.

La réponse en courant attendu est alors aussi sous la forme d'une sinusoïde, mais pouvant être décalé avec une différente amplitude par rapport au signal de la tension. Son expression se met sous la forme suivante :

$$I_{s_{out}} = I_o * \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. IV-4})$$

Afin de calculer l'impédance, il est possible de s'appuyer sur la loi d'Ohm mettant en relation la tension, le courant et la résistance. Cette loi s'applique en régime continu. Lorsque le régime alternatif est utilisé, la résistance de la loi d'Ohm ne représente plus uniquement une simple résistance, mais également les selfs et les capacités, et se nomme dorénavant impédance (respectivement Z_R , Z_L , Z_C). La loi d'Ohm devient alors :

$$U(t) = Z.I(t) \quad (\text{Eq. IV-5})$$

En remplaçant les expressions de $U(t)$ et $I(t)$ respectivement par les expressions des signaux V_{si} et $I_{s_{out}}$ dans l'expression précédente, on obtient alors :

$$Z = \frac{V_p * \sin(\omega t)}{I_o * \sin(\omega t + \varphi)} \quad (\text{Eq. IV-6})$$

Soit :

$$Z = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (\text{Eq. IV-7})$$

En appliquant certaines relations trigonométriques (Pythagore) dans la représentation de Fresnel, il est possible d'obtenir directement les expressions du module $|Z|$ et de la phase φ . On obtient alors les relations suivantes :

$$|Z| = \sqrt{Z_x^2 + Z_y^2} \quad (\text{Eq. IV-8})$$

Soit :

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_y}{Z_x} \quad (\text{Eq. IV-9})$$

Grâce à un analyseur de réponses fréquentiel (nommé aussi FRA (*Frequency Response Analyzer*)), il est possible alors d'obtenir l'impédance complexe et remonter aux valeurs du module et de la phase, qui

permettra de tracer les spectres dans le repère de Nyquist. Il est possible également de représenter l'évolution de la phase et du module de Z lors du balayage fréquentiel.

La Figure 118 montre des exemples de courbes qu'il est possible d'obtenir en réalisant des SIE. La Figure 118 (a) représente la variation de l'impédance sur une plage de fréquence comprise entre 300 Hz et 0.01 Hz. La variation du module (Figure 118 (b)) et de la phase (Figure 118 (c)) de l'impédance en fonction de la plage de fréquence définie peut également fournir des informations sur les caractéristiques de l'impédance électrochimique d'une cellule PEMWE. Les courbes d'impédance sont plus communément utilisées pour l'observation des phénomènes électrochimiques des électrolyseurs PEM. Sur l'exemple donné à la Figure 118 (a), il est possible de voir quatre principales zones. Une première zone, où $-\text{Im}(Z)$ est négative (phénomène inductif causé par les câbles électriques du système), une deuxième zone où cette fois-ci $-\text{Im}(Z)$ est positif en formant un premier arc (dans l'intervalle où $\text{Re}(Z)$ est compris entre 0.017Ω et 0.024Ω pour cet exemple, correspondant à un phénomène capacitif lié au transfert de charge anodique et cathodique), une troisième zone où $-\text{Im}(Z)$ est positif en formant un deuxième arc (dans l'intervalle où $\text{Re}(Z)$ est compris entre 0.024Ω et 0.037Ω pour cet exemple, correspondant à un phénomène capacitif lié au transfert de masse anodique et cathodique), et pour finir une quatrième zone où un deuxième phénomène inductif apparaît (phénomène pas encore totalement compris actuellement). Cet exemple montre que la cellule PEMWE testée présente principalement des phénomènes dus à du transfert de charge et de masse.

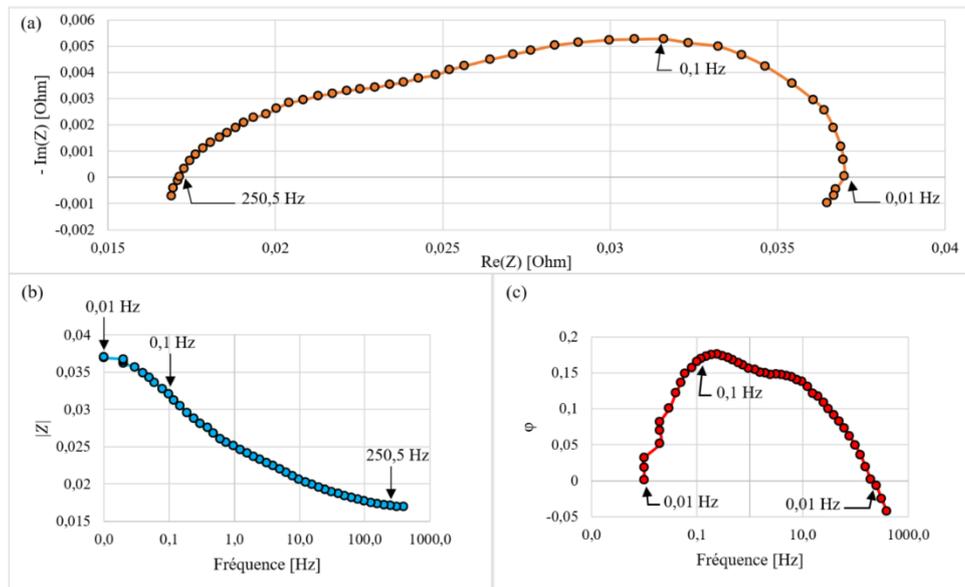


Figure 118: Exemple de diagramme de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b et c) de la PEMWE

Les spectres d'impédance électrochimique pour les systèmes PEMWE se présentent généralement sous la forme d'arcs combinés, où chaque arc correspond à un phénomène particulier du système à un point de fonctionnement fixé. En effet, chaque aspect électrique, électrochimique ou encore fluide possède chacun leur propre cinétique. C'est-à-dire que leur déroulement au sein de la PEMWE possède une

certaines vitesses d'exécution. Ils peuvent alors plus ou moins réagir à un stimulus extérieur en entrant en quelque sorte en résonance s'il possède une fréquence équivalente à celle du stimulus. D'où la variation de la fréquence du signal injectée d'une fréquence suffisamment haute à une fréquence suffisamment basse afin de faire apparaître tous les phénomènes du système. Par exemple, la circulation des électrons a une cinétique relativement importante, et les phénomènes électriques auront tendance à réagir aux hautes fréquences. Ces phénomènes se caractériseront alors plutôt par leur « résistance » à réagir à cette tension sinusoïdale. La Figure 119 ci-dessous est un exemple de SIE d'une PEMWE à une tension de 2 volts représentée sur un graphe de Nyquist.

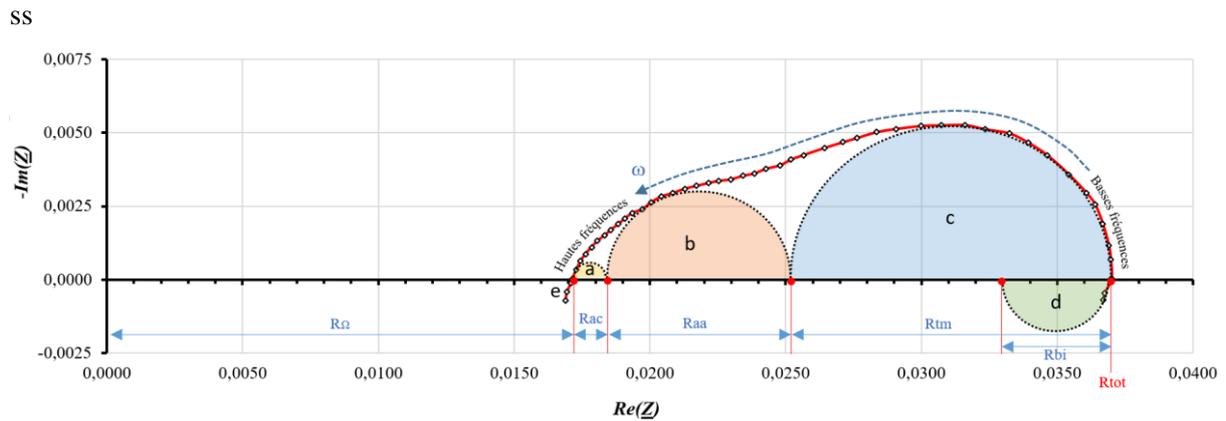


Figure 119: Exemple d'un graphique de Nyquist d'un spectre d'impédance électrochimique (en rouge) accompagné de ses résistances et arcs caractéristiques. (U : 2V, T : 30°C, Débit anodique : 0.05 l/min, débit cathodique : 0.15 l/min, Panode : 1 bar, Pcathode : 2 bars)

Les graphiques de Nyquist sont une bonne façon de représenter les différentes caractéristiques du spectre d'impédance électrochimique. Il est possible de relever directement deux valeurs de résistance spécifique caractéristique de la cellule PEMWE au point de fonctionnement fixé. Ces deux résistances sont la résistance ohmique R_{Ω} ainsi que la résistance totale R_{tot} de la PEMWE. En effet, les valeurs de ces deux résistances sont lisibles directement sur la Figure 119, car elles correspondent à l'intersection initiale et finale du spectre avec l'axe des abscisses. En revanche les arcs a, b et c de la Figure 119 ont chacune leurs significations et sont décrit dans la littérature. Ils décrivent respectivement l'activation anodique, l'activation cathodique, les phénomènes de transfert de masse entre l'AME et les canaux. La courbe inductive (d) accompagnée de la résistance R_{bi} n'a pas encore d'explications scientifiques claires, mais serait liée au phénomène d'interface entre la LGDL et l'AME. Les résistances R_{aa} et R_{ac} correspondent respectivement à la résistance induite par la polarisation d'activation anodique et à la résistance induite par la polarisation d'activation cathodique, R_{tm} représente la résistance de transfert de masse.

Pour la lecture des résistances R_{aa} , R_{ac} , R_{tm} , cela est plus complexe, car il faut déterminer les caractéristiques des arcs correspondants. Les transferts de charges anodiques et cathodiques seront associés afin d'avoir un circuit moins complexe (R_{tc} (Résistance de transfert de charges) correspondra

à la combinaison de R_{aa} et R_{ac}). Afin de déterminer la valeur de ces résistances, un modèle électrique équivalent de la PEMWE (Figure 120) à ce point de fonctionnement doit être utilisé afin de modéliser les impédances complexes [126], [127]. Ce modèle devra par la suite être validé en comparant les simulations issues du modèle électrique équivalent aux courbes de SIE obtenues expérimentalement. Cette validation a été faite en réalisant de l'optimisation paramétrique sur les courbes de SIE expérimentales en utilisant le modèle électrique afin de déterminer les valeurs des différents composants électriques qui sont l'image des différents paramètres réelles de la PEMWE testée.

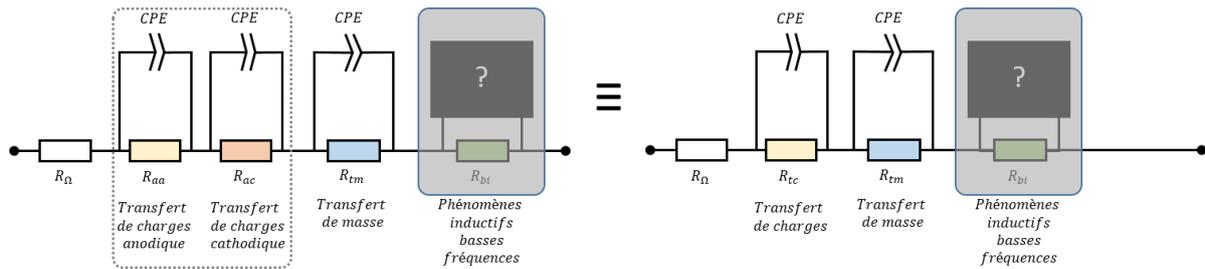
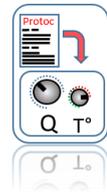


Figure 120: Modèle électrique équivalent simple d'une cellule PEMWE.

Les valeurs des différents composants issus de cette validation permettront ainsi de voir l'évolution des paramètres intrinsèque de la PEMWE. Cette technique permettra principalement d'avoir une vision sur l'évolution du transfert de masse, affecté par les régimes bulleux.

IV.2. Méthode et expérimentation

Description des cellules électrochimiques expérimentales étudiées



IV.2.1. Caractéristiques des deux cellules PEMWE testées.

Il est rappelé ici que les deux topologies qui sont testées ici sont les cellules d'électrolyseur PEM décrites dans le Chapitre III. Les différentes expérimentations ont été réalisées pour la topologie matricielle (topologie (M)) et pour la topologie utilisant la grille (topologie (G)).

IV.2.2. Protocole expérimental

Toutes les mesures de SIE (*EIS* en anglais) ont été effectuées en mode potentiostatique (c.-à-d. la tension a été imposée aux bornes de la cellule, afin de mesurer la réponse en courant) sur différents points de fonctionnement en tension, en débit anodique et en débit cathodique. Celui-ci a été fait sur une plage de tension s'étendant de 1.5V à 2.6V, afin de pouvoir observer le comportement de l'impédance de la PEMWE sur les petites, moyennes et hautes densités de courant. L'expérience a été effectuée à une température de 30°C, avec une pression en entrée à l'anode de 1 bar et une pression à l'entrée à la

cathode de 2bar. Le débit en entrée à la cathode a été fixé à 0.15ml/min. La circulation en eau est faite en circuit à boucle ouverte à l'anode et à la cathode, avec la cathode inondée en eau.

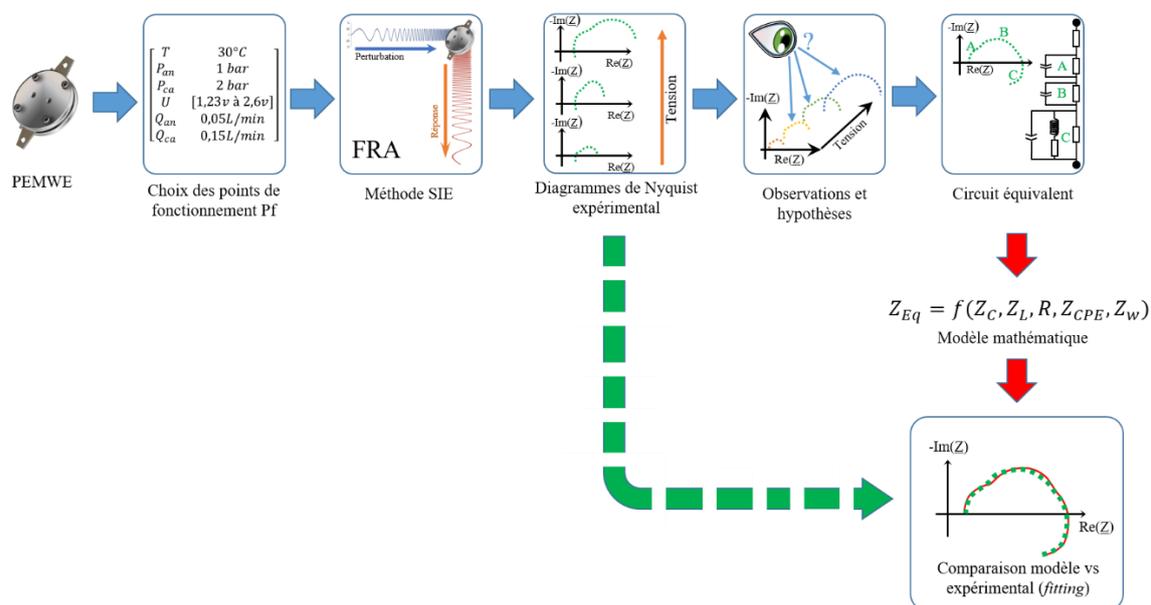


Figure 121: Schéma du cheminement du protocole expérimental

Les différentes mesures d'EIS ont été réalisées sur la plage de fréquence définie entre 5kHz et 8mHz (intervalle déterminé expérimentalement). La plage a été choisie grâce à l'observation de tracée d'EIS test, afin de déterminer les bornes de fréquence donnant le meilleur ratio entre la qualité des courbes et le temps d'acquisition. En effet, d'après la littérature, pour les basses fréquences dépassant les 500 Hz, il y a l'apparition d'une boucle inductive due principalement à l'appareillage et aux câblages électriques [128]. Pour ce qui est du choix de la limite en hautes fréquences, les tracés préliminaires ont montré une convergence de la courbe pour des fréquences avoisinant les 8 mHz. Pour le balayage de cette plage de fréquence, le temps d'acquisition pour chaque courbe est approximativement de 20 minutes, avec une durée supplémentaire de 5 à 10 minutes pour la stabilisation des signaux après chaque changement de condition opératoire. Même en laissant 2h de temps additionnel pour l'acquisition de la SIE, le gain de points de donnée pendant ce laps de temps supplémentaire reste faible. L'acquisition a été paramétrée sur un mode logarithmique avec une fréquence d'acquisition fixée à 10 points par décade. La sélection de l'amplitude du signal AC a été faite suivant le critère de linéarité pour une mesure valide de l'impédance, soit une valeur fixée à 0.01 V.

IV.2.3. Effet de la mauvaise gestion fluïdique sur la PEMWE

Dans le Chapitre III, il a été vu comment les performances globales de la PEMWE étaient influencées par les régimes bulleux de l'anode au sein du système, influencé à leur tour par la variation du débit. En effet, le changement de la pente de la courbe de polarisation en est une conséquence. En influençant les régimes grâce à la variation du débit, il a été montré un gain de tension allant jusqu'à 0.2 V pour une variation du débit anodique de 0.1 L/min.

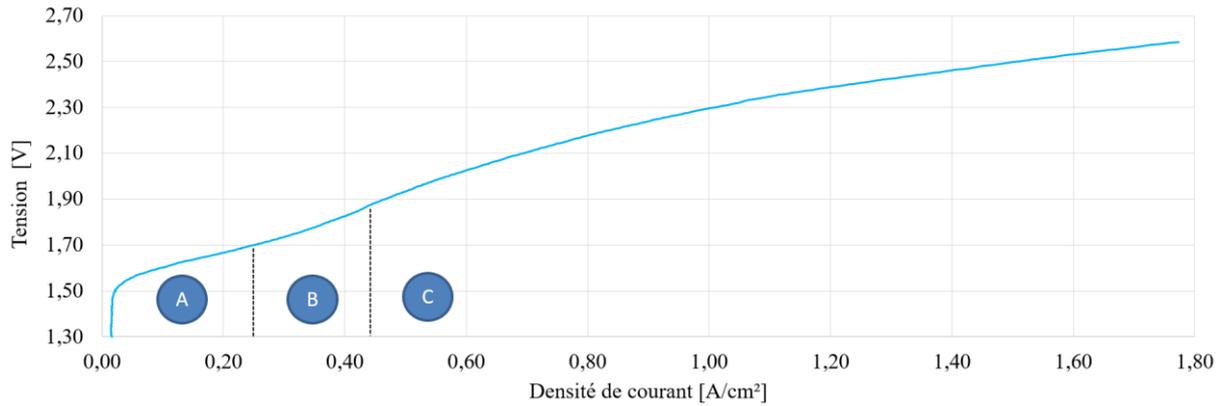


Figure 122: Courbe de polarisation de la cellule PEMWE à P anode=1 bar, P cathode =2 bars, T=35°C, débit anode=0.05L/min et débit cathode=0.15 L/min. Les différentes zones correspondent aux différents régimes de fonctionnement, (A) pour les basses densités de courant, (B) pour les moyennes densités de courant et (C) pour les hautes densités de courant.

La courbe de polarisation de la Figure 122 montre une variation de la pente de la courbe de polarisation sur les différentes plages de densité de courant. La littérature montre que cette variabilité est fortement corrélée au comportement diphasique du fluide à l'intérieur de la cellule d'électrolyseur [115] [97]. La zone A correspond à une prépondérance des polarisations anodiques et cathodiques, ainsi que des pertes ohmiques. D'après Aubras et al. [115], la zone B correspond à la transition d'un régime diphasique où les bulles produites sont petites et non coalescées, vers un régime où les bulles se coalescent pour en former de plus grosses. Un régime diphasique où les bulles sont coalescées est majoritaire dans la zone C, évoluant vers un régime bulleux de type slug flow vers les fortes densités de courant.

Une représentation logarithmique de la courbe de polarisation est représentée à la Figure 123. Elle montre que l'évolution de la résistance ohmique (par extension la résistance membranaire) et l'évolution de la résistance totale présentent un comportement globalement non linéaire.

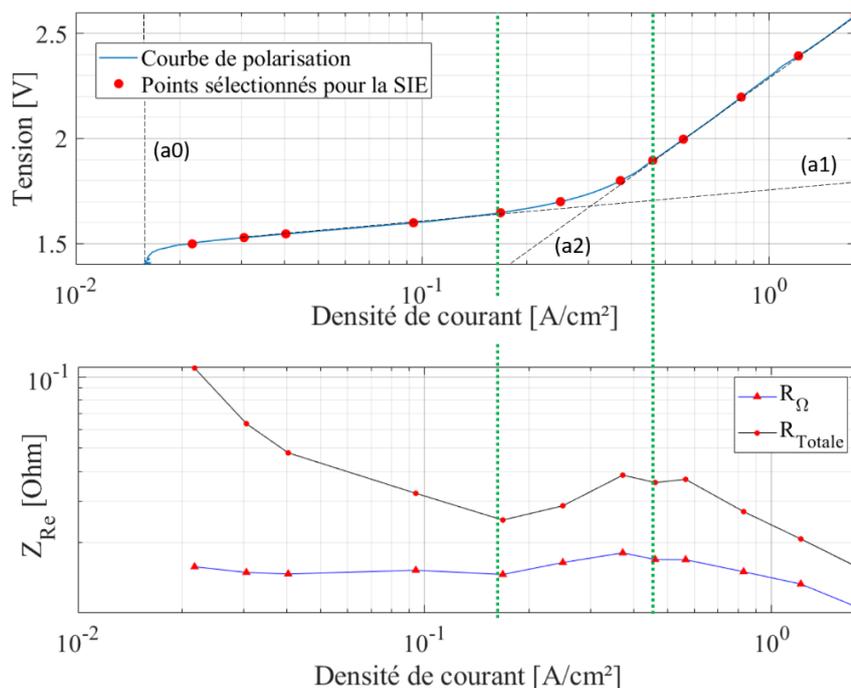


Figure 123: Évolution de la résistance ohmique et de la résistance totale en fonction de la tension (en bas), et la courbe de polarisation correspondante (en haut). Les différents points sur les graphiques représentent les points de fonctionnements en tension sélectionnés pour la réalisation de SIE. Certains axes ont été mis à échelles logarithmiques pour une meilleure observation.

La résistance totale possède trois comportements distincts. Entre les densités de courant de 0 A/cm² et 0.17 A/cm² (basses densités de courant), la résistance totale diminue rapidement. Cette décroissance est suivie d'une augmentation entre les densités de courant 0.17 A/cm² et 0.38 A/cm² (moyennes densités de courant) atteignant un extremum avant de diminuer progressivement pour des densités de courant supérieures à 0,56A/cm². En observant la courbe de polarisation avec une échelle logarithmique (pour les abscisses), tout en faisant le lien avec les observations précédentes, trois comportements asymptotiques sont relevés. Il est possible de voir que celle-ci est pilotée par trois droites : a0 passant à l'OCV, a1 représentant la polarisation ohmique et a2 régies principalement par la polarisation due à la gestion fluide diphasique. Le premier comportement en basses densités de courant est classique et correspond à la zone d'activation et aux polarisations ohmiques (partie linéaire). En moyennes densités de courant, la pente de la courbe de polarisation subit une augmentation, zone où la transition de régime bulleux s'effectue. En forte densité de courant, la pente de la courbe de polarisation est à nouveau constante donnant lieu à une deuxième partie linéaire. L'évolution de la résistance de la membrane R_{Ω} est quasiment linéaire en basses densités de courant, mais conserve le même comportement que la résistance totale en moyennes et fortes densités de courant. Le changement de régime bulleux a pour effet ici de générer un bouchonnement donnant lieu à l'augmentation de la résistance ohmique et totale.

Afin d'observer ce qui se passe lors de ces différentes phases, les SIE sur plusieurs points de tension ont été obtenus et rassemblés dans un graphique, obtenant ainsi une cartographie du fonctionnement de la PEMWE en topologie type grille (Figure 124).

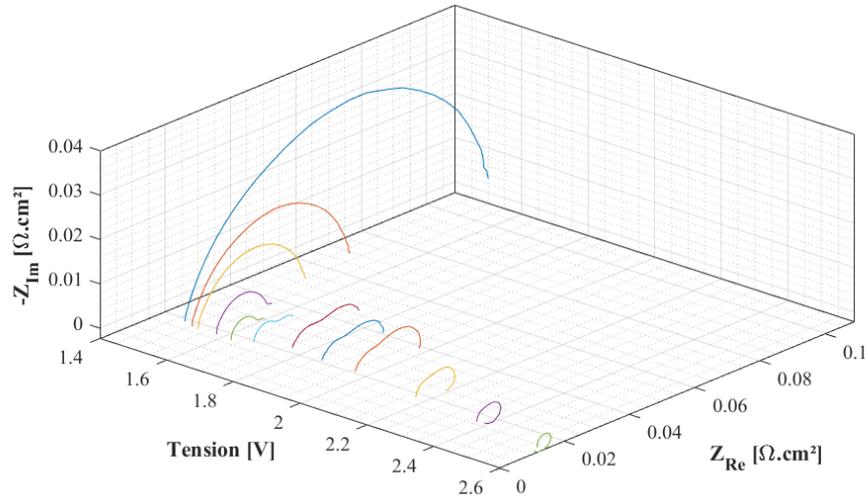


Figure 124: Cartographie des spectres d'impédance de la topologie « grille » en fonction de la tension de fonctionnement pour un débit anodique de 0.05L/min (P anode=1 bar, P cathode =2 bars, T=35°C, débit cathode=0.15 L/min)

La cartographie des spectres représentés sur la Figure 124 permet l'observation de l'évolution de l'état des phénomènes internes de la PEMFC. Elle permet aussi de recueillir directement certaines informations comme l'évolution de la résistance ohmique en fonction de la tension ainsi que l'évolution de la résistance totale du système. Un découpage de cette cartographie pour une meilleure interprétation de son évolution sera fait et décrit au sous-chapitre IV.2.3.1 (pour les basses densités de courant), IV.2.3.2 (pour les moyennes densités de courant) et IV.2.3.3 (pour les hautes densités de courant).

L'évolution des SIE avec l'augmentation de la tension a été étudiée. L'étude a été décomposée en trois parties : basses, moyennes et hautes densités de courant.

IV.2.3.1. Basses densités de courant : $J < 0.17 \text{ A.cm}^{-2}$ (U : [1.5V à 1.65V])

À basses densités de courant, les résistances de transfert de charges à l'anode et à la cathode sont prédominantes. Les transferts de charges se font de mieux en mieux avec l'augmentation du courant, ce qui explique la décroissance progressive de l'arc avec l'augmentation de la tension (Figure 125 (a)). La largeur de l'arc (correspondant à la résistance de transfert de charge R_{tc}) passe d'une valeur approximative de $2.65 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ (pour une tension de 1.5V) à $0.65 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ (pour une tension de 1.65V), soit une différence de $2 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ pour une variation de tension de 0.15 V.

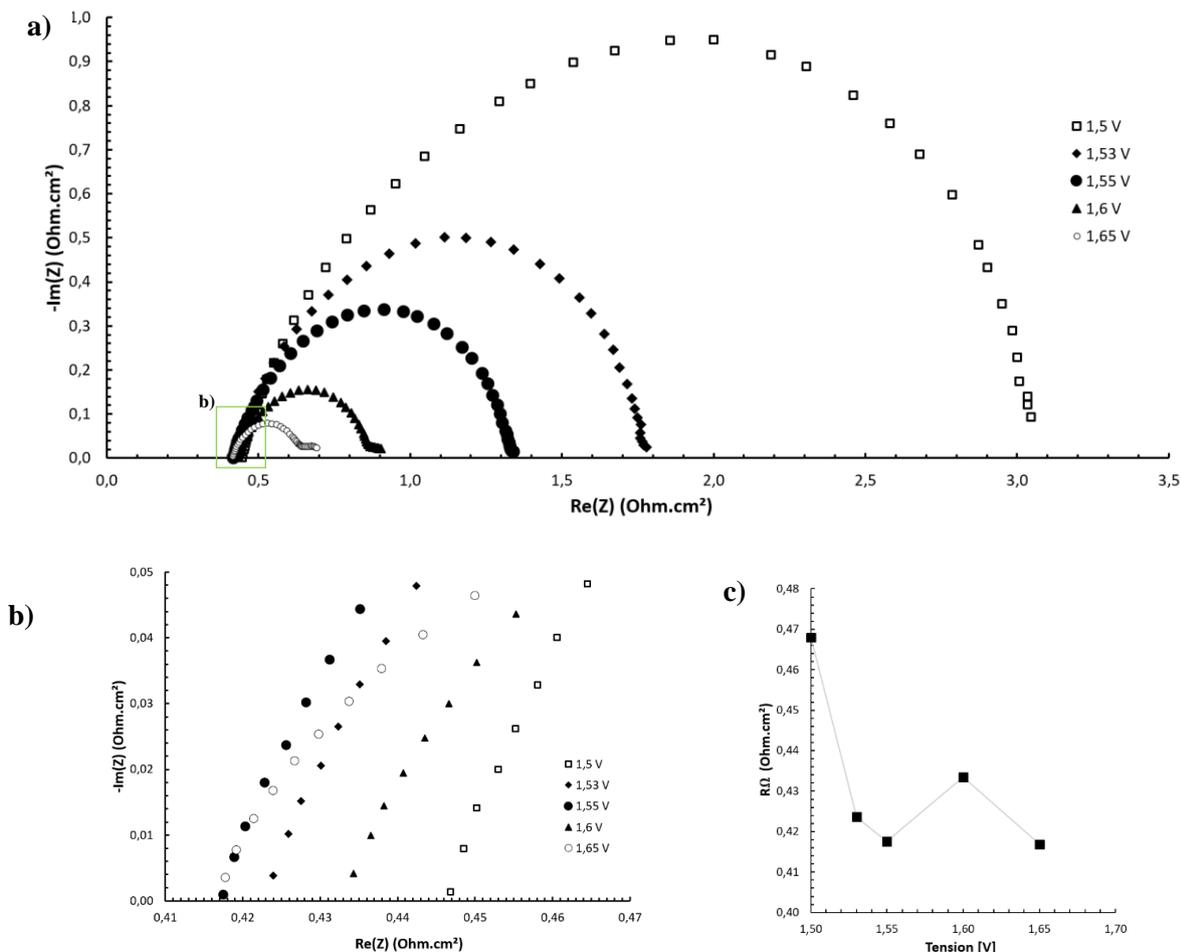


Figure 125: Évolution des SIE et de $R\Omega$ pour les basses densités de courant.

À une valeur de tension située entre 1.55 V et 1.6V, l'effet de la résistance de transfert de masse commence à se montrer, laissant apparaître la formation d'une deuxième boucle en fin de courbe. En effet, cela présuppose un changement de comportement des transferts fluide entre les plaques polaires et les sites catalytiques. Les valeurs de la résistance de la membrane pour des points de fonctionnement entre 1.5 V et 1.65 V varient de manière non significative (Figure 125 (b) et (c)).

IV.2.3.2. Densités de courant intermédiaires : $0.17 \text{ A.cm}^{-2} \leq J < 0.38 \text{ A.cm}^{-2}$ (U: [1.7V à 1.9V])

En moyenne densité de courant, il est possible d'observer l'augmentation du second arc responsable des pertes par transfert de masses (Figure 126 (a)). Contrairement à l'analyse faite pour les basses densités de courant (pour les résistances de transfert de charge), il n'est pas possible de déterminer visuellement les valeurs des résistances de transfert de masse et de charge. L'évolution du transfert de masse peut être décrite par la hauteur des arcs. Les phénomènes de transfert de masse deviennent prédominants approximativement à partir de 1.8 V. Quant aux arcs de transfert de charge, situés au début

de chaque spectre, contrairement aux basses densités de courant, ils augmentent légèrement à partir de la densité de courant de 1.7 V.

La hauteur du second arc augmente jusqu'à atteindre un palier pour une tension d'environ 1.9 V (pour une valeur de $-\text{Im}(Z)$ de $0.122 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Les valeurs des résistances du transfert de masse et de charge seront déterminées avec l'aide du modèle électrique équivalent à la sous-section IV.2.4.4. Il sera alors possible de réaliser des interprétations sur l'évolution de celui-ci.

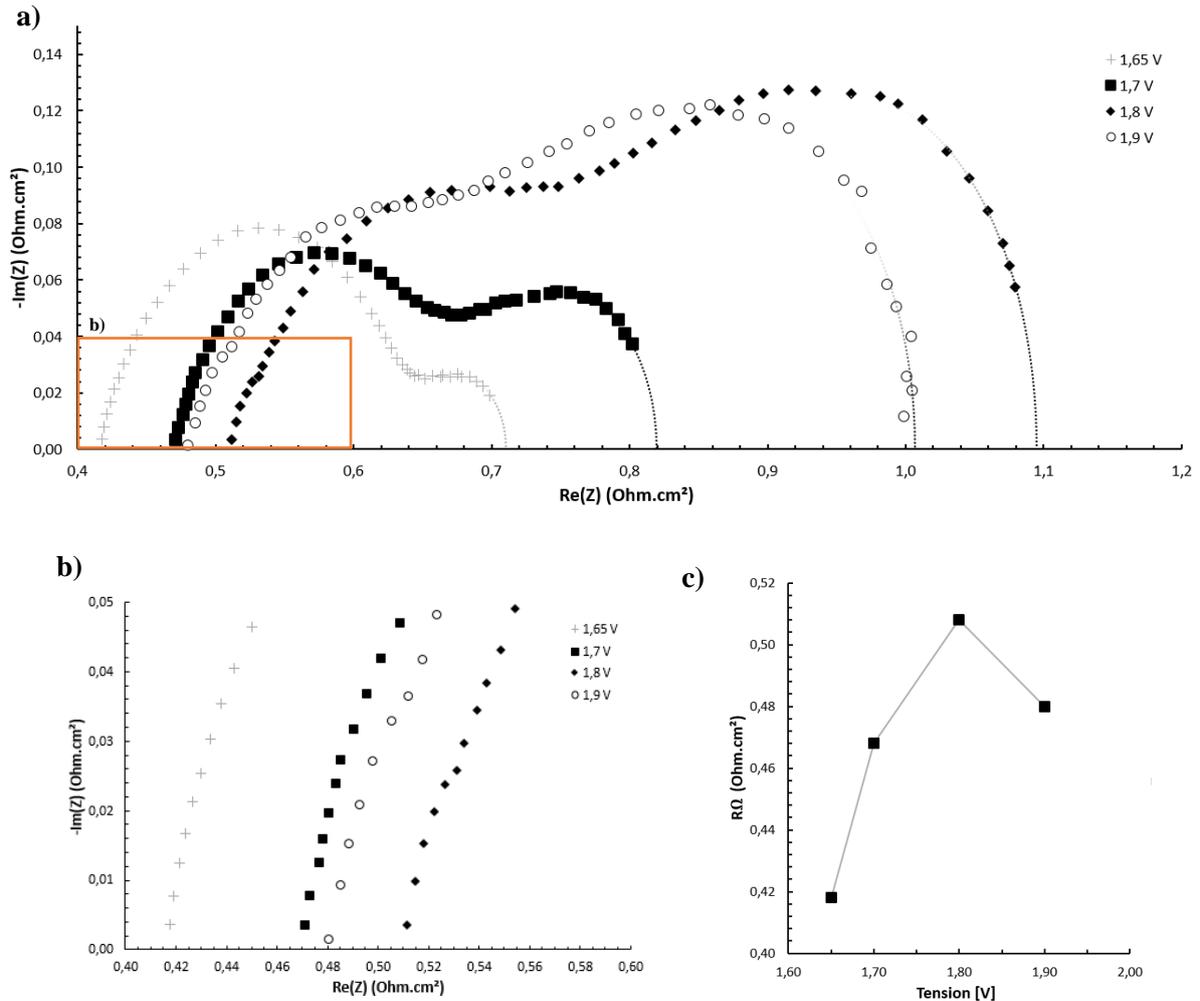


Figure 126: Évolution des SIE et de R_Ω pour les moyennes densités de courant.

Cet effet est accompagné d'une augmentation de la résistance ohmique (Figure 126 (b) et (c)). Cette augmentation pourrait être causée par la déshydratation progressive de la membrane, due à une dégradation des transferts de masse à travers la LGDL. La dégradation de R_Ω augmente jusqu'à un extremum ($0.508 \Omega \cdot \text{cm}^2$), avant de commencer à redescendre vers 1.9V.

IV.2.3.3. Fortes densités de courant : $J > 0.38 \text{ A.cm}^{-2}$ (U: [2V à 2.6V])

Les spectres d'impédance en haute densité de courant (Figure 127(a)) montrent une diminution progressive de l'arc correspondant à la résistance de transfert de masse et de charge avec l'augmentation de la tension (avec une prépondérance pour le transfert de masse). Une réduction de la hauteur de l'arc de transfert de masse est visible, passant d'une valeur de $0.145 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ (pour 2 V) à $0.035 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ (pour 2.6V). Cet effet s'accompagne d'une diminution de la résistance membrane (Figure 127 (b) et (c)).

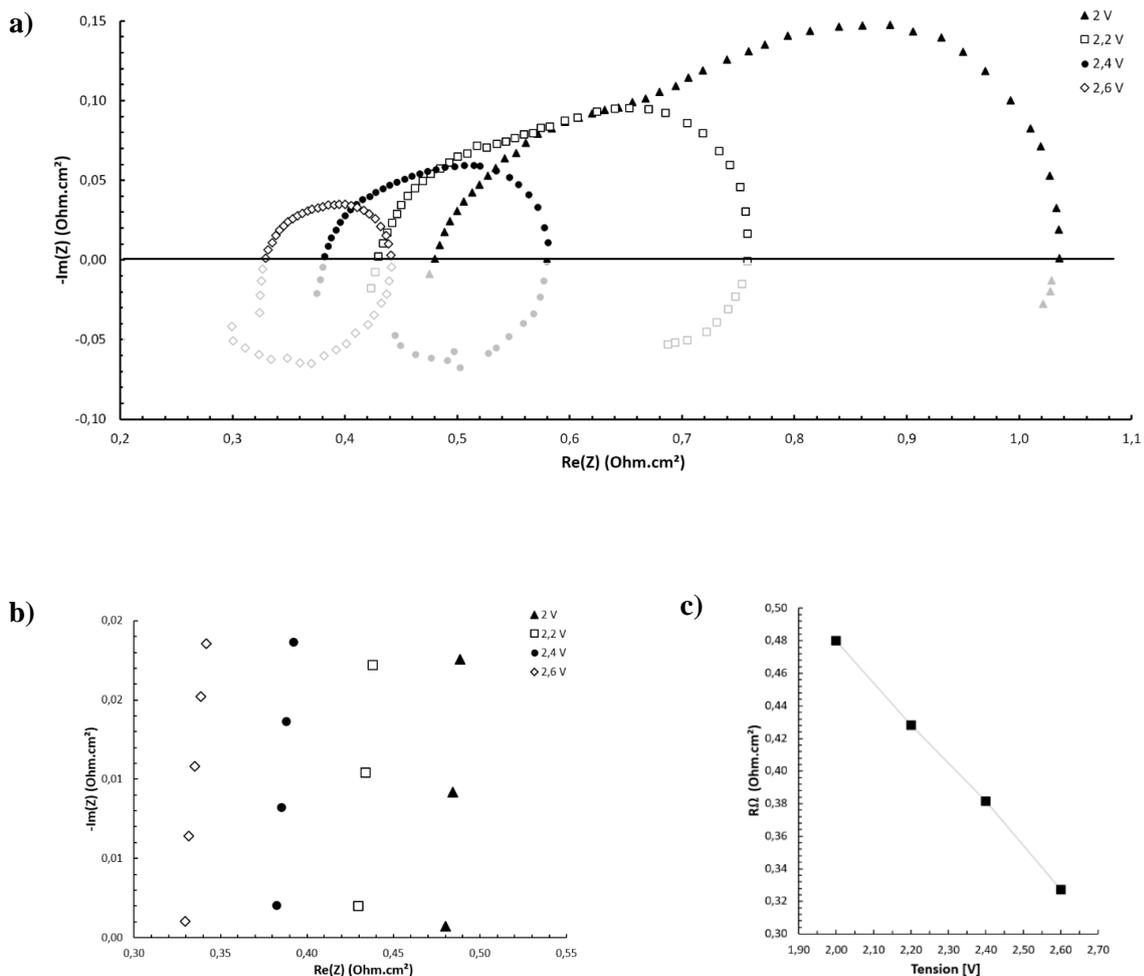


Figure 127: Évolution des SIE et de $R\Omega$ pour les hautes densités de courant

La diminution de la résistance ohmique (résistance de la membrane (Figure 127 (c)) et la diminution de l'arc de transfert de masse sont liés. En effet, d'après l'équation de la résistance de la membrane (Eq. II-48 du Chapitre II), la diminution de la résistance membranaire implique une augmentation des échanges protonique à l'intérieur de celle-ci, échanges qui sont fortement dépendants du taux d'hydratation de la membrane (Figure 128).

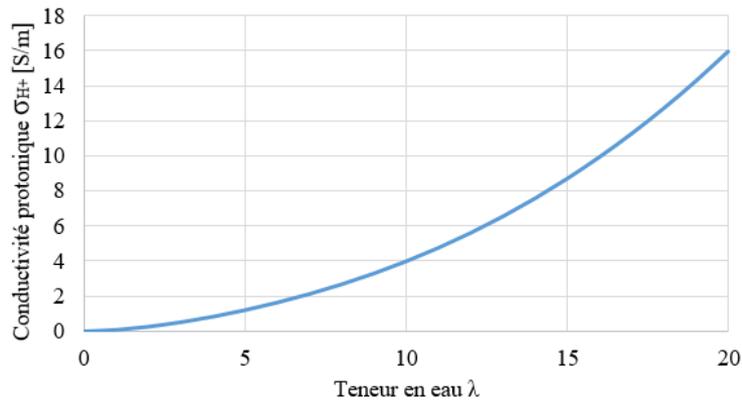


Figure 128: Évolution de la conductivité protonique en fonction de la teneur en eau selon le modèle de Neubrand [129]

Cela voudrait dire que la diminution de la résistance de transfert de masse s'accompagne d'une amélioration de l'apport en réactif vers le site catalytique et la membrane, ce qui a pour conséquence une meilleure hydratation de la membrane et par extension l'augmentation de la teneur en eau. On observe alors une réhydratation progressive de la membrane avec l'augmentation de la tension.

L'observation d'un effet inductif en basses fréquences peut être faite ici, et s'intensifie avec la tension. En effet, l'étude des effets inductifs en basses fréquences n'est pas encore comprise pour les PEMWE. En revanche, des explications sont apportées pour les systèmes PAC, présentant les mêmes artéfacts lors du tracé des courbes de SIE. Selon une étude menée sur les PEMFC par Holmström et al. [130], la boucle inductive serait due à la réhydratation de la membrane à l'anode, et correspondrait aux changements de l'état d'hydratation subie par la membrane ionomère. Cette interprétation est très pertinente et convient parfaitement aux observations faites sur la Figure 127 (a). Si ce constat est transposable pour les PEMWE, cela valide les observations faites pour les hautes densités de courant c'est-à-dire l'amélioration progressive du transfert de masse et de l'hydratation de l'AME. Des éléments de réponse supplémentaire seront apportés lors de l'identification de la résistance de transfert de masse et lors de l'observation de son évolution en fonction de la densité de courant (section IV.2.4.4).

IV.2.4. Circuit électrique équivalent

Afin de pouvoir observer l'évolution de chaque phénomène indépendamment les uns des autres, et voir l'évolution des différents arcs, un modèle électrique équivalent est souvent construit, permettant d'isoler chaque phénomène interne en l'associant à un circuit électrique équivalent (Figure 129). Dans cette partie de l'étude, la partie inductive présente en basses fréquences des SIE a été temporairement enlevée afin de faciliter la représentation de la résistance de transfert de masse.

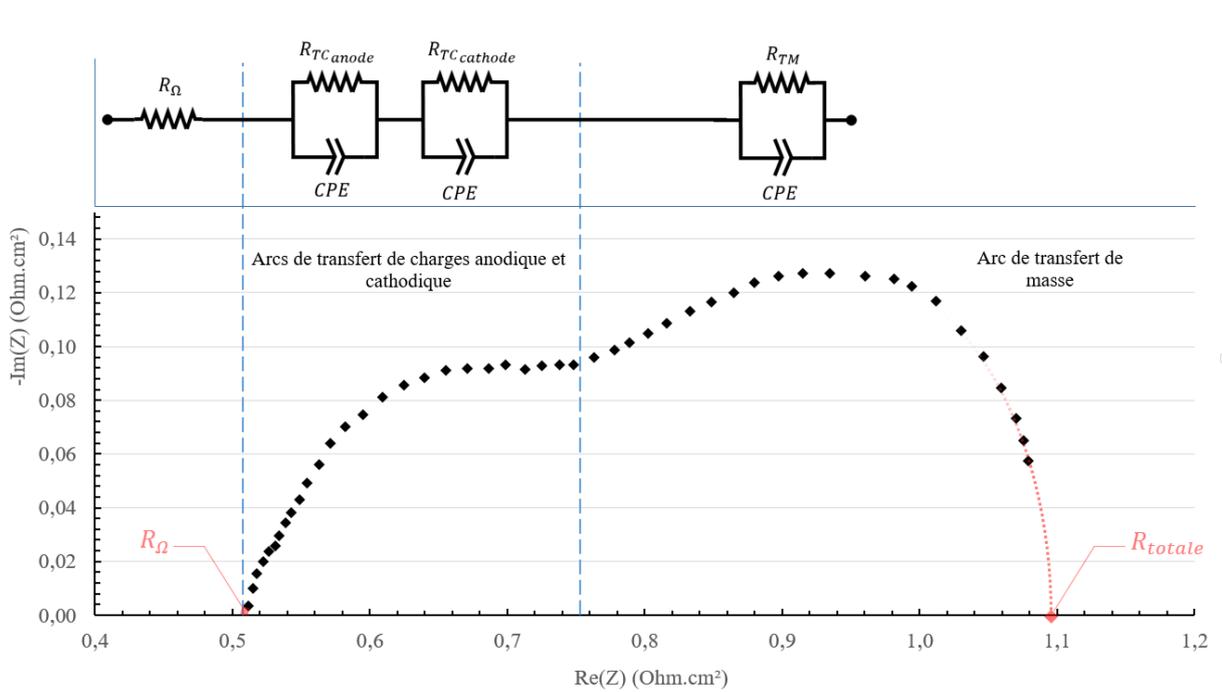


Figure 129: Correspondance entre le SIE et son circuit électrique équivalent

Avant d’effectuer la formulation mathématique du circuit équivalent sélectionné, rappelons les expressions des impédances des composants de bases du circuit.

IV.2.4.1. La résistance



Elle se traduit par l’annulation de la partie imaginaire dans l’expression de l’impédance et s’exprime simplement par sa valeur R . Elle représente la résistance face un phénomène physique. En électricité, cela représente la difficulté qu’ont les électrons à passer dans un milieu. En faisant une analogie hydraulique, il représenterait une résistance à un écoulement ou à une diffusion d’un fluide dans un milieu (Figure 130).

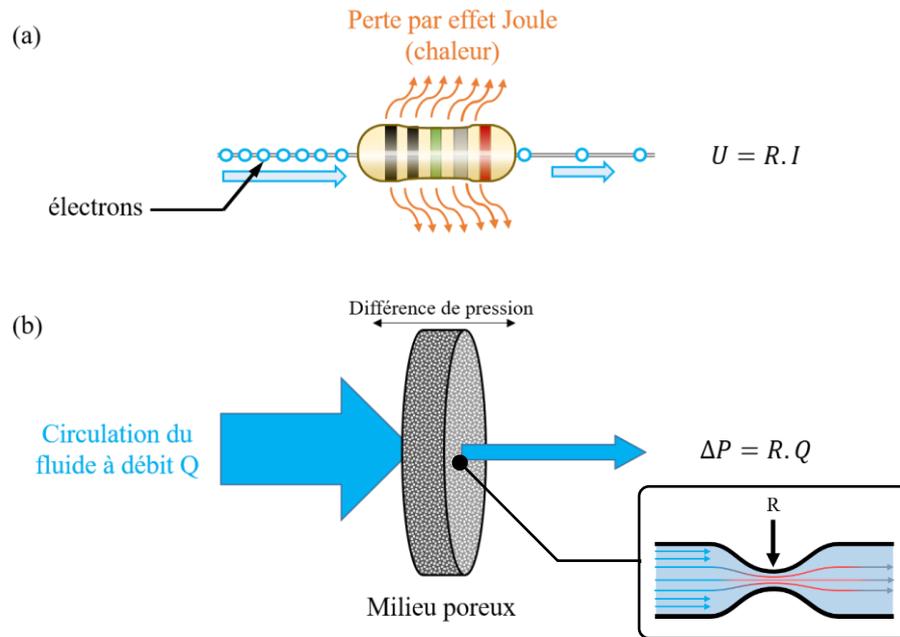
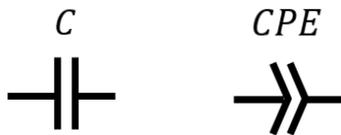


Figure 130: Représentation schématique d'une résistance et une analogie hydraulique, accompagnées des expressions basées sur la Loi d'Ohm (Loi de Poiseuille concernant l'analogie hydraulique)

IV.2.4.2. La capacité parfaite C et imparfaite CPE



Dans la construction de circuit électrique équivalent, la capacité est la plupart du temps accompagnée d'une résistance en parallèle afin de former un circuit RC. Ce circuit est souvent utilisé afin de représenter l'impédance liée au transfert de charges, et au transfert de masse.

Sur le schéma de la Figure 131, l'analogie hydraulique correspond plutôt à un condensateur idéal. Dans le cas du CPE (*Constant Phase Element*), pour l'analogie hydraulique, on considèrera que la taille du réservoir peut varier, comme une sorte de chambre à contenance variable.

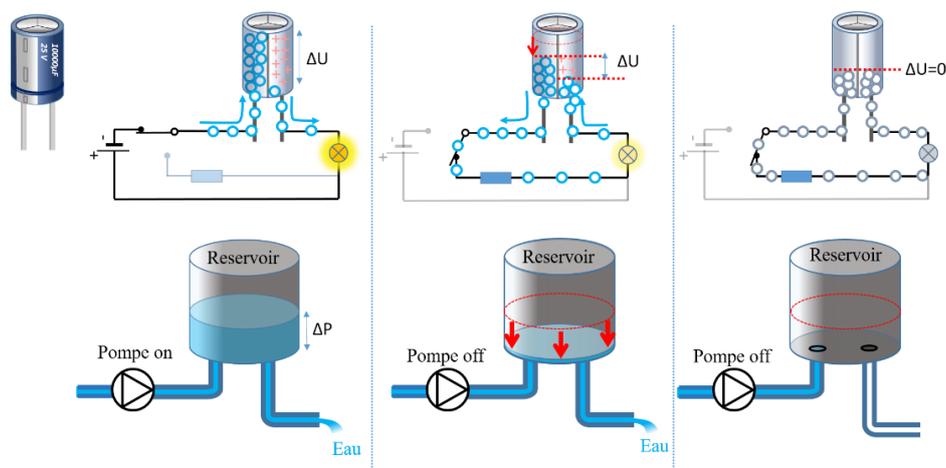


Figure 131: Représentation schématique d'un condensateur et d'une analogie hydraulique.

Dans l'étude des SIE, l'utilisation des condensateurs C , considérés comme parfaits, est rarement utilisée pour la représentation des systèmes électrochimique. Il est préférable d'utiliser des CPE ou double couche électrique (condensateur imparfait). En effet, le CPE possède deux paramètres (P et n) permettant de faire varier la phase et le module de l'impédance du circuit (Figure 132).

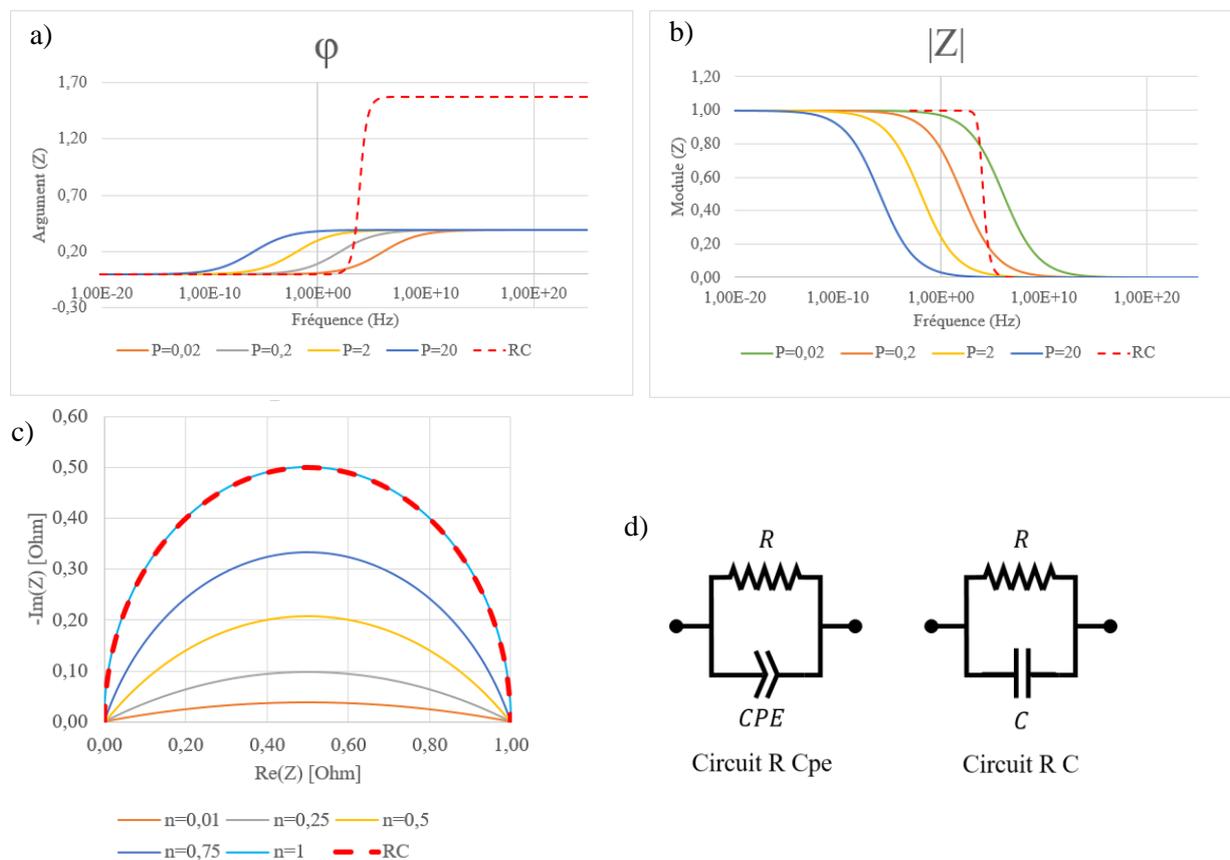


Figure 132: Impact de la variation des paramètres P et n du CPE sur la phase (a), le module (b) et l'impédance (c). En (d) est représentée la différence symbolique entre le CPE et un condensateur C .

Quant à leurs expressions mathématiques, l'impédance complexe de la capacité s'exprime en fonction de sa valeur C exprimée en Farad, et l'impédance complexe du CPE s'exprime en fonction de ces deux paramètres comme l'équation suivante :

$$Z_C = \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{Eq. IV-10})$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{P(j\omega)^n} \quad (\text{Eq. IV-11})$$

Où Z_C et Z_{CPE} sont en Ohm, ω la pulsation pouvant être exprimé en fonction de la fréquence ($\omega = 2\pi F$), C en farad et P en $\Omega^{-1}s^n$ [131].

En sachant que l'association d'impédance en série équivaut à la somme de ces impédances entre elles, et que l'association d'impédance en parallèle est égale à l'inverse de la somme des admittances (où l'admittance est la fonction inverse de l'impédance), il est alors possible d'écrire les expressions suivantes :

$$Z_{\text{circuit R Cpe}} = \frac{1}{P(j\omega)^n + \frac{1}{R}} \quad (\text{Eq. IV-12})$$

$$Z_{\text{circuit R Cpe}} = \frac{R}{RP(j\omega)^n + 1}$$

$$Z_{\text{circuit R C}} = \frac{R}{RCj\omega + 1} \quad (\text{Eq. IV-13})$$

IV.2.4.3. Circuit équivalent simplifié et modèle mathématique

Le circuit qui a été utilisé afin de modéliser la PEMWE est composé d'une résistance (représentant les pertes ohmiques) suivie de trois circuits R Cpe en série modélisant les transferts de charges à l'anode, les transferts de charges à la cathode ainsi que les transferts de masses. Le choix de réunir les circuits des transferts de charge anodique et cathodique en un seul circuit R Cpe allègera l'analyse, car l'hypothèse que la résistance de transferts de charge cathodique n'est pas prépondérante face à la résistance de transfert de charge anodique a été faite [127]. Les phénomènes inductifs en basses et hautes fréquences ont également été occultés. Le circuit simplifié est alors représenté sur la Figure 133 ci-dessous :

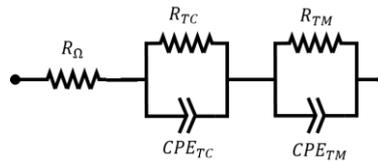


Figure 133: Schéma électrique simplifié de la PEMWE modélisant la résistance ohmique, les pertes par transfert de charges et les pertes par transferts de matière

À partir du circuit construit et des différentes informations précédentes sur les impédances, il est possible d'écrire l'impédance équivalente du circuit simplifié :

$$Z_{TC} = \frac{R_{TC}}{R_{TC}P_{TC}(j\omega)^{n_{TC}} + 1}$$

$$Z_{TM} = \frac{R_{TM}}{R_{TM}P_{TM}(j\omega)^{n_{TM}} + 1} \quad (\text{Eq. IV-14})$$

$$Z_{EQ} = R_{\Omega} + Z_{TC} + Z_{TM}$$

$$Z_{EQ} = R_{\Omega} + \frac{R_{TC}}{R_{TC}P_{TC}(j\omega)^{n_{TC}} + 1} + \frac{R_{TM}}{R_{TM}P_{TM}(j\omega)^{n_{TM}} + 1} \quad (\text{Eq. IV-15})$$

L'équation de l'impédance équivalente du circuit proposé Z_{eq} possède alors sept paramètres à identifier (R_{Ω} , R_{TC} , P_{TC} , n_{TC} , R_{TM} , P_{TM} , n_{TM}), afin de permettre la modélisation du système. Afin de déterminer les différents paramètres, un logiciel utilisant des algorithmes de minimisation (méthode de Nelder-Mead, algorithme de Powell, Levenberg-Marquardt ou encore les méthodes de Newton) est utilisé. Le principal objectif ici est d'observer l'évolution de chaque paramètre (par extension l'évolution des résistances et des paramètres P et n) et de faire le lien avec les observations faites précédemment, en particulier sur le transfert de masse.

IV.2.4.4. Simulation et évolution des paramètres en fonction de la tension

La recherche de paramètres a été réalisée à partir de plusieurs SIE expérimentaux sur plusieurs points de fonctionnements en tension. Les paramètres ont été estimés principalement grâce aux algorithmes de Nelder-Mead et de Powell.

IV.1.1.1.1. Résultats de la minimisation des paramètres :

Ces paramètres estimés ont été classés dans le **Tableau IV-1**:

Tableau IV-1 : Valeurs des composants issus du *fitting* (débit anodique de 0.05 L/min)

U	R Ω [Ω]	R c_t [Ω]	CPE c_t		R m [Ω]	CPE m	
			P c_t	n c_t		P m	n m
1.55 V	0,01485	0,03325	0,00000	6,57470	0,78554	19325,35044	1,00000
1.60 V	0,01551	0,01565	0,00126	8,34500	0,78841	7604,80000	0,99974
1.65 V	0,01489	0,00791	0,00258	9,83010	0,78638	1524,20000	0,75168
1.70 V	0,01675	0,00698	0,00603	9,98680	0,76696	445,26000	0,70477
1.80 V	0,01827	0,00852	0,01405	7,54990	0,71468	117,80000	0,66283
1.90 V	0,01703	0,00893	0,01051	7,58110	0,66422	99,16800	0,78391
2.00 V	0,01698	0,00876	0,01201	7,24400	0,65862	63,13700	0,81988
2.20 V	0,01525	0,00621	0,00586	6,63580	0,72478	54,65700	0,98340
2.40 V	0,01362	0,00393	0,00323	6,77860	0,77771	40,82600	1,00000
2.60 V	0,01177	0,00216	0,00180	5,82140	0,86337	34,64500	0,99996

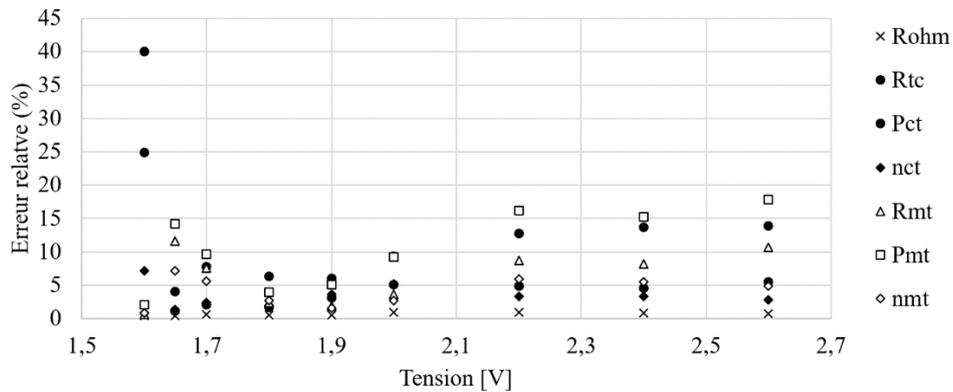


Figure 134: Erreurs relatives en pourcentage des paramètres estimés

L'estimation des valeurs des paramètres sur plusieurs points de tension a pu être réalisée pour la topologie grille à un débit anodique de 0.05 L/min et un débit cathodique de 0.15 L/min. Malgré une erreur relative située entre 0.4% à 20% pour l'ensemble des paramètres estimés (Figure 134), les résultats des SIE estimés semblent correspondre aux SIE expérimentales (Figure 135).

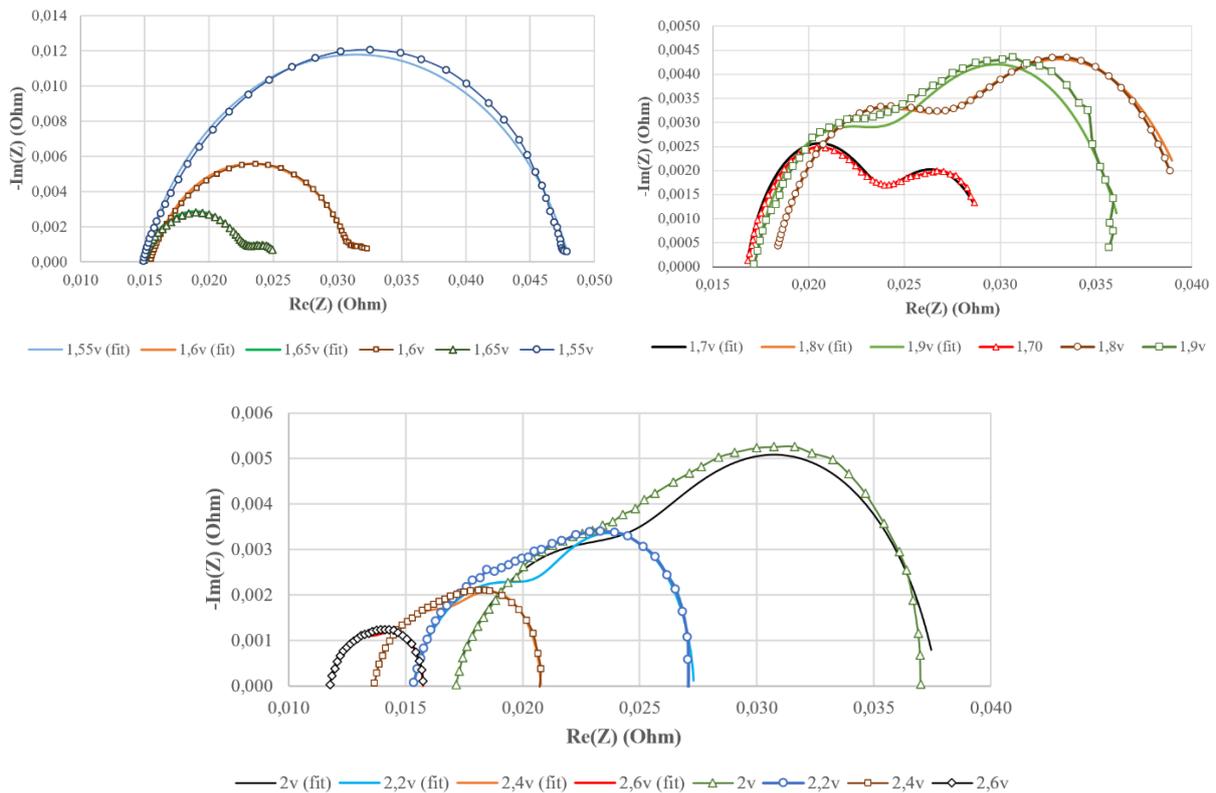


Figure 135: SIE expérimentales et estimées en basse, moyenne et haute densité de courant.

Grâce aux estimations paramétriques réalisées précédemment, il est possible d’analyser l’évolution des phénomènes de transferts de charge et de transferts de masses, mais aussi l’évolution de la résistance ohmique et de la résistance totale de la PEMWE pour un point de fonctionnement en débit, température et pression fixée respectivement à 0,05L/min pour le débit anodique, 0.15 L/min pour le débit cathodique, à 35°C à pression anodique de 1 bar et cathodique de 2 bars.

La Figure 136 montre l’évolution de la résistance de la membrane estimée pour la PEMWE étudiée. Les observations rejoignent les explications faites pour les courbes expérimentales.

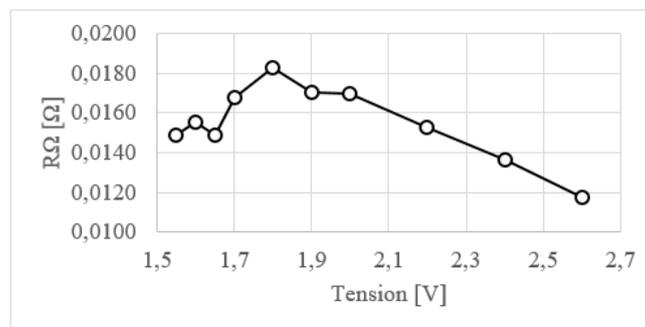


Figure 136: Évolution de la résistance ohmique estimée en fonction de la tension.

IV.1.1.1.1. Paramètres du transfert de masse

Il est difficile de formuler des explications sans une visualisation sur l'évolution des bulles d'oxygène. De plus, la littérature est très pauvre en ce qui concerne l'étude des paramètres de circuit électrique équivalent pour les PEMWE.

En observant uniquement les courbes obtenues lors de l'estimation des paramètres, il est possible de voir l'évolution particulière de R_{TM} , P_{TM} et n_{TM} à la Figure 137.

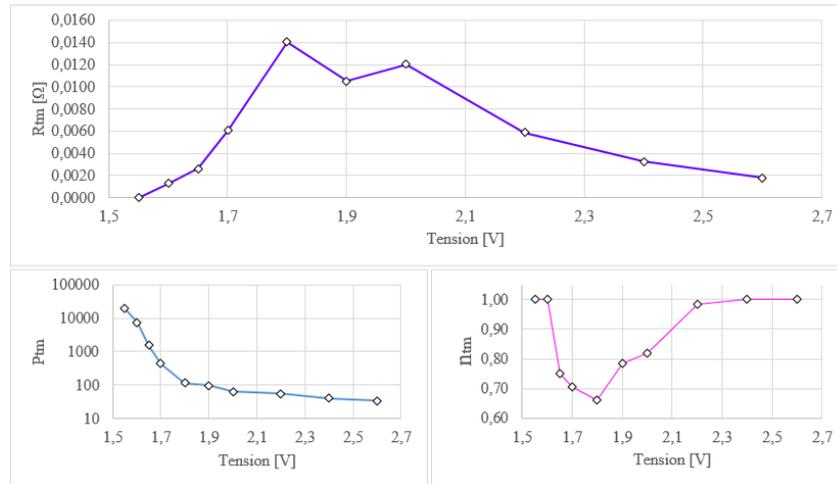


Figure 137: Évolution des paramètres estimés concernant le transfert de masse pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.05 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).

Concernant la résistance de transfert de masse R_{tm} , pour une tension inférieure à 1,55V, la production de gaz est faible, le transport de l'eau à travers la LGDL vers la couche catalytique se fait assez facilement. Ce qui explique que la résistance R_{tm} est nulle. Lorsque la production d'oxygène est plus conséquente, le transport de matière se fait plus difficilement entre les 'canaux' et la surface active pour une gamme de tension définie entre 1.55V et 1.8V. Ce qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de masse R_{tm} dans cette gamme de tension (R_{tm} passe de 0 Ω à une valeur maximale de 0.0140 Ω).

Pour une tension supérieure à 1.8V, R_{tm} diminue progressivement (amélioration du transport de masse). Cela indique une transition du mécanisme de transport de matière à 1.8V. Le paramètre P_{tm} est décroissant sur toute la gamme de tension. Cette décroissance ralentit après 1.8V. Le paramètre n_{tm} quant à lui est maximal avant 1.6 V et décroît avec la croissance de R_{tm} . Celui-ci augmente à nouveau progressivement vers sa valeur maximale à partir de 1.8V et accompagne la décroissance progressive de R_{tm} .

En observant et en analysant l'évolution des différents composants du circuit électrique équivalent concernant le transfert de masse (R_{TM} , CPE_{TM} (P_{TM} et n_{TM})), il a été observé l'influence

négative des régimes de bulles non coalescées ainsi que l'impact du débit qu'a sur ces paramètres. En effet, il a été vu que lors du fonctionnement de la PEMWE, il existe une compétition entre l'apport en eau des plaques polaires aux sites catalytiques de l'AME et la génération de gaz issue de l'opération d'électrolyse. Ce phénomène est intrinsèque au transfert de masse, et par conséquent, aux paramètres R_{tm} , P_{tm} et n_{tm} .

Cependant, il est connu que R_{tm} représente la résistance de transfert de masse, et donc, à une signification physique. Quant au CPE et ses paramètres, cela reste encore flou sur ce qu'il représente physiquement, surtout sur les paramètres le définissant, c'est-à-dire sur les paramètres P_{TM} et n_{TM} . Il est possible, d'après les observations qui ont été faites sur l'évolution de chacun d'entre eux en fonction des zones de fonctionnement, d'émettre des interprétations quant à leur signification physique.

- **Interprétation des paramètres P_{tm} et n_{tm}**

En regardant l'évolution des paramètres associés au transfert de masse, différentes hypothèses peuvent être formulées. La première suggestion concerne le paramètre P_{tm} . Il est possible que P_{tm} soit proportionnelle à la quantité d'eau acceptable par la surface entre la LGDL et la zone catalytique (surface où il n'y a pas de production d'oxygène et surface où il n'y a pas d'eau). En effet, lorsque la densité de courant augmente (et que la résistance de transfert de masse est considérée comme nulle pour cet argument explicatif), la surface de production de gaz à l'interface LGDL/Zone active augmentera progressivement tandis que la surface d'alimentation en réactif sur cette même surface aura tendance à diminuer proportionnellement, jusqu'à atteindre un équilibre entre la production d'oxygène et l'alimentation en eau (Figure 138 (a) et (c)) [132] [133].

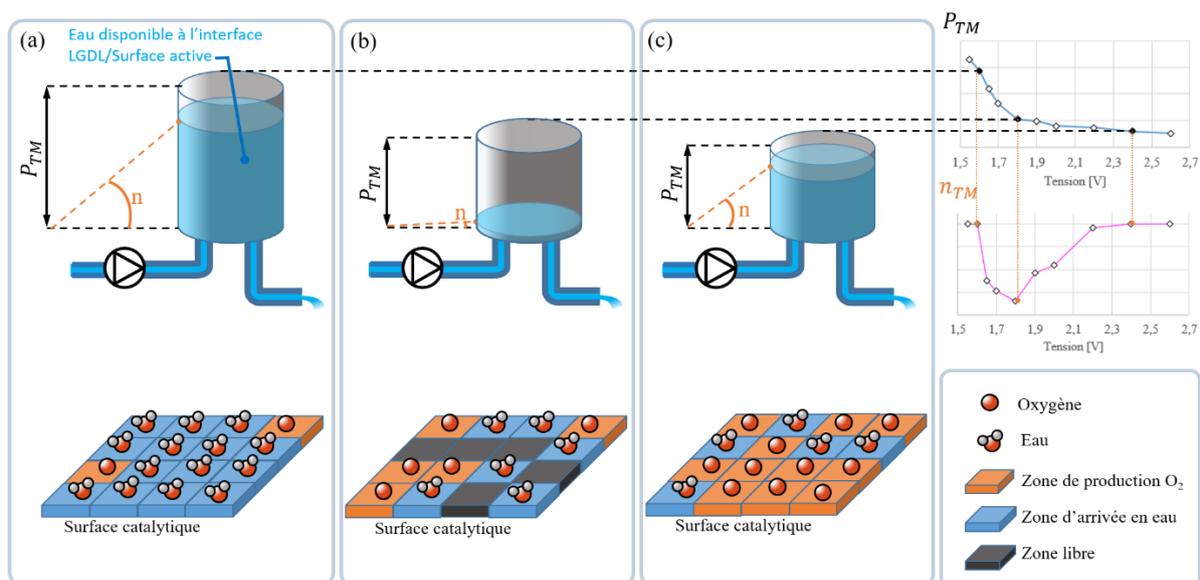


Figure 138: Illustration des hypothèses faites pour l'interprétation des paramètres P_{tm} et n_{tm} et analogie hydraulique.

La deuxième suggestion concernant le paramètre n_{tm} qui est faite est qu'il s'agit d'un critère quantifiant l'efficacité de la diffusion par rapport à la surface correspondant au P_{tm} . Lorsque n_{tm} est inférieur à 1, la diffusion n'est pas optimale. Ce qui implique que certaines zones de la surface active ne sont pas correctement hydratées (Figure 138 (b)). Pour $n = 1$, le CPE s'apparente à une capacité idéale représentant un bon transfert de masse. Une interprétation plus précise sur ces paramètres sera faite en faisant le lien avec les régimes bulleux lors de la visualisation de l'évolution des bulles d'oxygène anodiques dans § IV.2.4.5 du manuscrit.

IV.1.1.1.2. Paramètres du transfert de charge

Les paramètres de transfert de charge R_{tc} , P_{tc} et n_{tc} , sont des paramètres qui vont décrire comment s'échangent les électrons au sein du mécanisme d'électrolyse. Leur variation en fonction de la tension va permettre de voir comment les transferts de charge réagissent lors des différents régimes bulleux. R_{tc} est une résistance qui va s'opposer plus ou moins au transfert d'électrons. Quant aux paramètres P_{tc} et n_{tc} , cette section va permettre d'apporter des éléments de réponse sur leurs significations physiques.

En visualisant la courbe de la résistance de transfert de charge à la Figure 139 (a), il est possible de voir une décroissance de R_{tc} entre 1,5V et 1,7V. La résistance R_{tc} augmente légèrement par la suite jusqu'à une tension d'environ 1,9V, avant de diminuer progressivement.

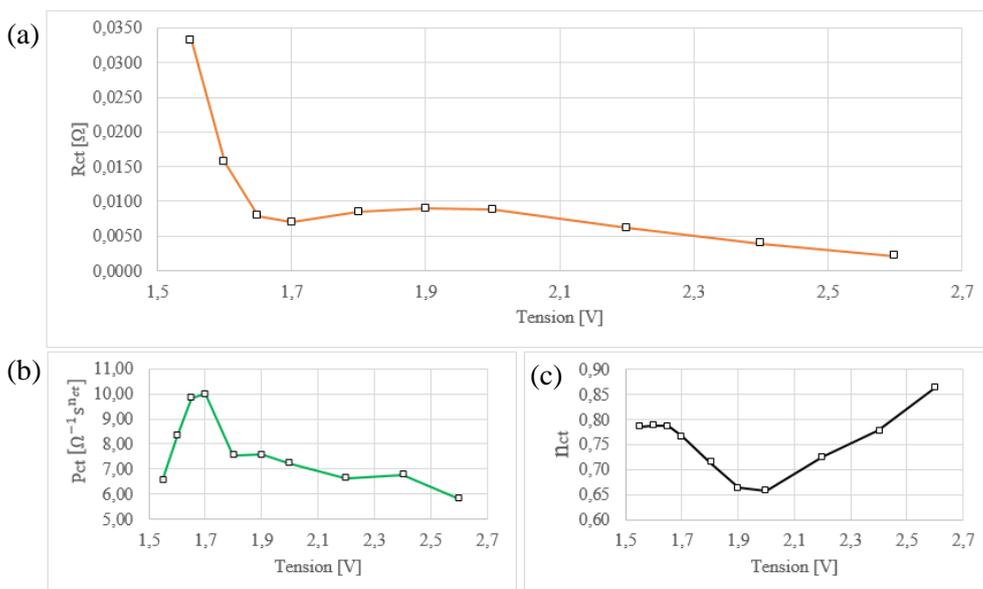


Figure 139: Évolution des paramètres estimés concernant le transfert de charge pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.05 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).

Pour la première gamme en basses tensions (en dessous de 1.7V), la décroissance de R_{tc} est due à la polarisation d'activation. En effet, cela s'explique par une augmentation progressive du transfert de charge, activant de plus en plus la zone catalytique (d'où le terme polarisation d'activation). Lorsque R_{tc} augmente, il est possible d'émettre l'hypothèse d'une décroissance du transfert de charges causé par une diminution de la quantité de réactif au site catalytique dû à un mauvais transfert de masse (Figure 140).

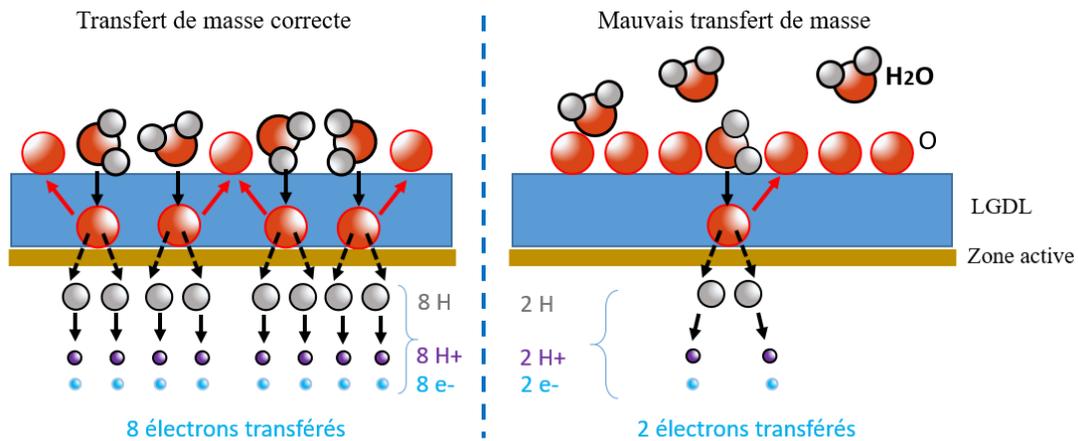


Figure 140: Schéma expliquant l'hypothèse du lien entre l'augmentation de la résistance de transfert de charges et celle du transfert de masses.

La diminution de molécules d'eau à électrolyser sur la surface active provoque la diminution de la quantité d'électrons échangée lors du processus d'électrolyse sur l'ensemble de la surface, provoquant ainsi l'augmentation de R_{tc} .

Il est possible également d'observer que P_{ct} évolue de façon inversement proportionnelle à R_{tc} sur cette plage de tension. Entre 1.7 V et 1.9 V, R_{tc} augmente légèrement (de 0,007 Ω à 0,009 Ω). Le paramètre n_{tc} est inversement proportionnel à R_{tc} pour des valeurs de tension supérieures à 1.9 V. Cela veut dire que le paramètre n_{tc} est également impacté par les mécanismes de transfert de matière. Des précisions sont apportées lors de l'interprétation de P_{ct} et n_{tc} .

• **Interprétation des paramètres P_{tc} et n_{tc}**

L'interprétation des paramètres P_{tc} et n_{tc} est intéressante, car celle-ci permettra d'avoir des éléments supplémentaires pour la description des transferts de charges au sein des réactions d'électrolyse sur l'ensemble de la surface catalytique. En comparant les courbes de l'évolution des valeurs des composants liés au transfert de charge sur la Figure 141, il est possible de procéder en les découpant en plusieurs zones suivant le comportement de chacune d'entre elles. Les courbes ont été séparées en cinq principales zones suivant l'évolution de la résistance de transfert de charges R_{tc} , des paramètres P_{tc} et n_{tc} .

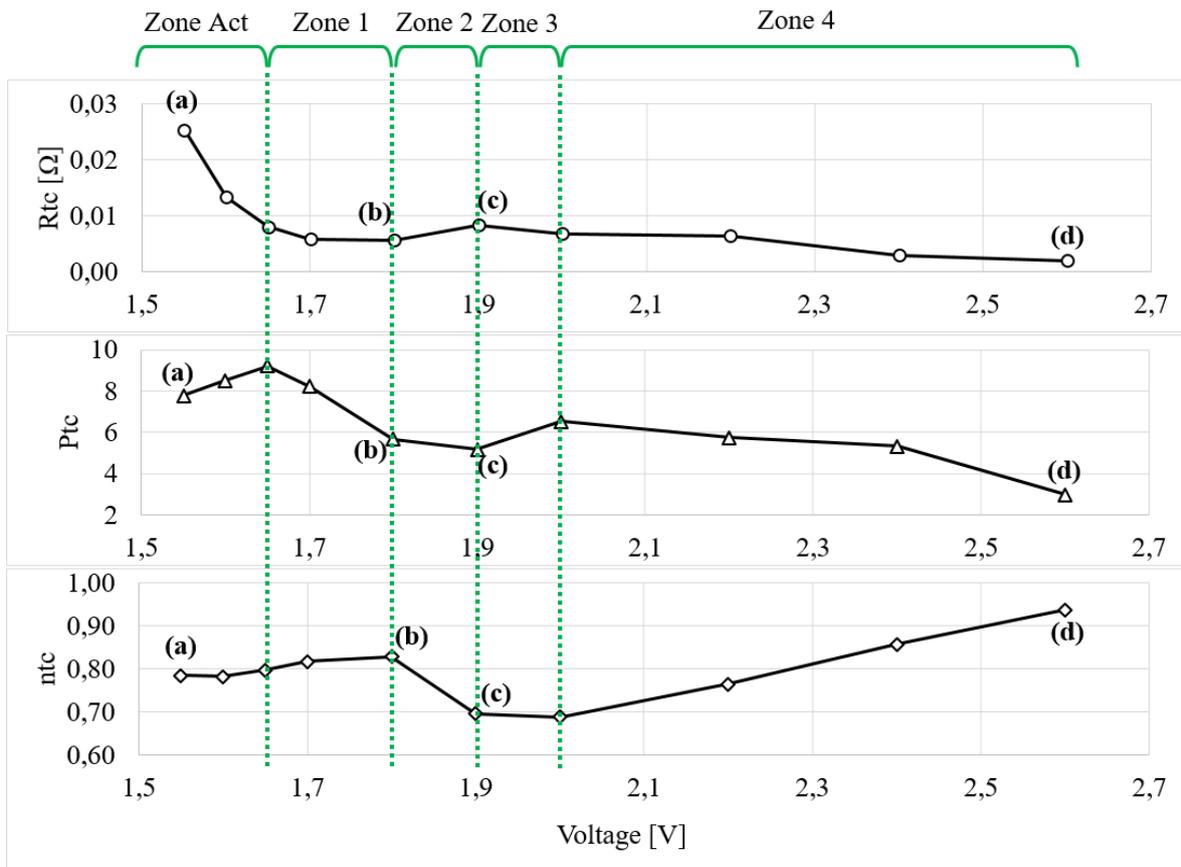


Figure 141 : Évolution des paramètres R_{tc} , P_{tc} et n_{tc} en fonction de la tension, découpage en fonction du comportement des courbes pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.15 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).

Chacune des zones peut être alors décrite, en fonction de plusieurs phénomènes électriques, et également à des phénomènes fluidiques diphasiques liés aux régimes bulleux. Le schéma de la Figure 142 permet d'expliquer ce qui se passe à la surface catalytique lors du transfert de charge selon plusieurs cas de figure.

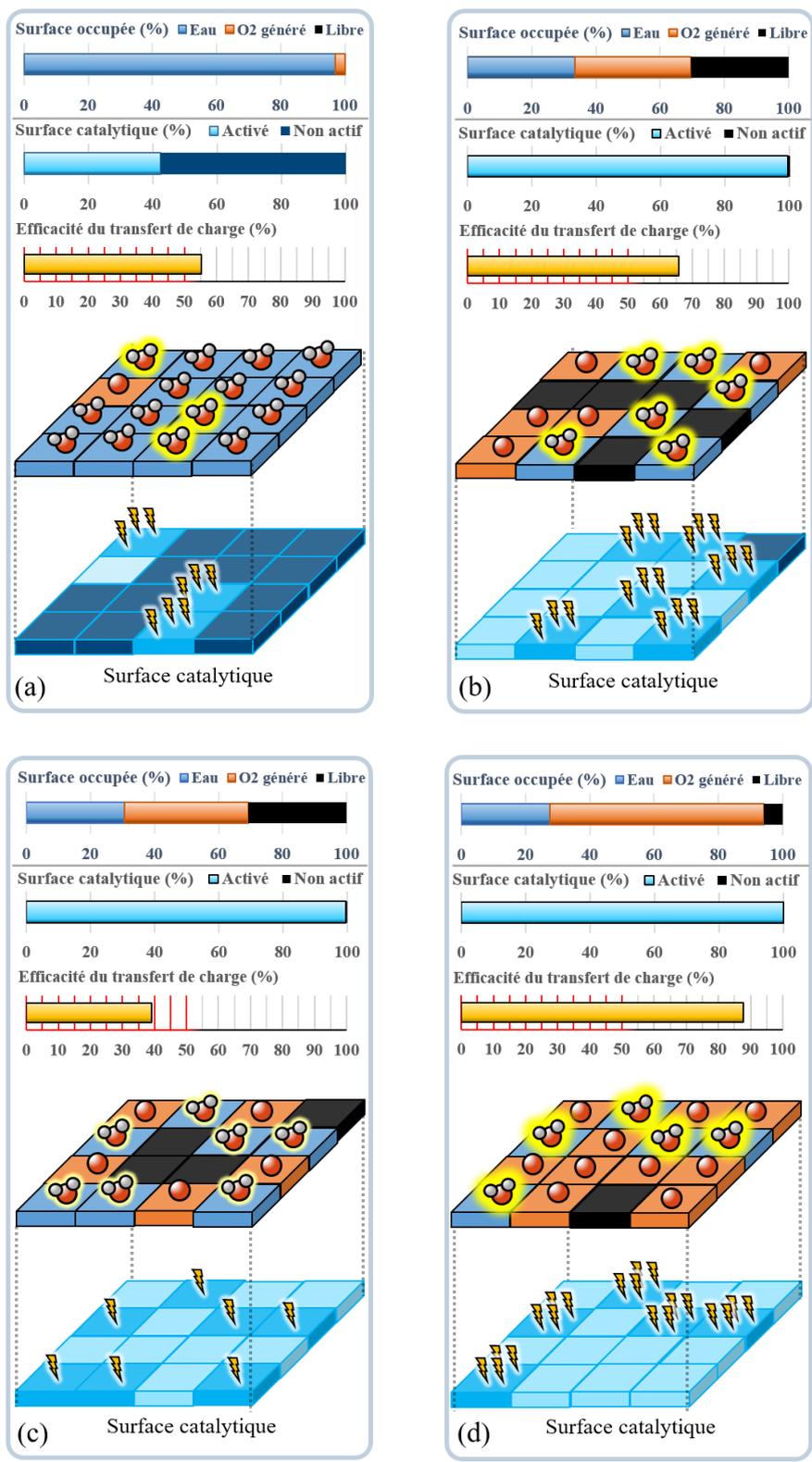


Figure 142: Schéma du comportement de la surface catalytique, lien entre le transfert de charge et le transfert de masse. (Les histogrammes présentés sont basés sur les valeurs de R_{tm} , P_{tm} , n_{tm} , R_{tc} , P_{tc} et n_{tc} , mais restent approximatifs)

La zone Act correspond à la zone de fonctionnement régie par les polarisations d'activation. Durant l'augmentation de la tension dans cet intervalle, la capacité de la surface catalytique à recevoir des électrons augmente grâce à l'activation progressive de celle-ci. Les transferts de charges se font correctement sur la surface de transfert qui devient de plus en plus élevée au fur et à mesure que les sites catalytiques s'activent avec l'élévation du courant. Au point (a) (Figure 141 et Figure 142), la surface catalytique est quasiment saturée en eau, mais elle n'est pas suffisamment activée pour générer beaucoup d'oxygène. Les échanges d'électrons restent au niveau des sites catalytiques activés et se font correctement. Ils permettent une électrolyse locale efficace où il y a présence d'eau.

La zone 1 correspond à un ralentissement de la décroissance de R_{tc} lorsque le courant augmente. Ce comportement est accompagné d'une décroissance de la surface de transfert de charge P_{tc} ainsi que d'une amélioration du transfert de charge n_{tc} . Au point (b) (Figure 141 et Figure 142), la surface de la LGDL est fortement occupée par des bulles non coalescées en augmentant par la même occasion les zones dites « libres » (où il n'y a ni eau ni production d'oxygène). Même si la surface catalytique est fortement activée, elle n'est pas alimentée correctement en eau, limitant les opérations d'électrolyse impactant ainsi la surface d'échange d'électrons P_{tc} . En revanche, les transferts de charges sur la surface concernée se font correctement.

La zone 2 est marquée par une légère dégradation du transfert de charge induit par l'augmentation de R_{tc} , impactant directement n_{tc} qui va diminuer. Ceci est accompagné d'une stabilisation de la surface de transfert de charge P_{tc} . Au point (c) (Figure 141 et Figure 142), l'augmentation de R_{tc} implique une diminution du transfert de charge se traduisant par une valeur faible du n_{tc} . Comme pour le point (b), la surface de transfert de charge P_{tc} est basse due à une forte présence de zone « libre », réduisant la surface catalytique hydratée.

La zone 3 correspond à une légère diminution de R_{tc} et d'une stabilisation de n_{tc} . Cette zone est régie par la transition d'un régime de bulles non coalescées vers un régime de bulles coalescées. L'accès en eau vers les zones libre se fait alors progressivement, augmentant la quantité d'eau à électrolyser à la surface catalytique, et donc élargissant la surface de transfert de charge.

Pour finir, la zone 4 correspond à une diminution progressive de R_{tc} impactant positivement n_{tc} , qui augmente progressivement, se rapprochant de sa valeur optimale. La décroissance de R_{tc} peut être due à la quantité progressive d'électrons arrivant au site catalytique. La diminution progressive de P_{tc} indique une diminution de la surface de transfert de charge induite par l'augmentation progressive de la production d'oxygène avec la tension, réduisant la quantité d'eau à l'interface de la surface catalytique et de la LGDL. Il est possible d'imaginer un scénario après la zone 4 où P_{tc} est constant, car l'équilibre entre l'alimentation en eau et la production d'oxygène se fait, où la surface d'échange d'électrons devient constante. Au point (d) (Figure 141 et Figure 142), la surface de transfert de charge est alors minimale, pour un R_{tc} et n_{tc} relativement optimale.

IV.1.1.1.1.3. Résumé de l'interprétation des paramètres du transfert de masse et de charges

Les hypothèses réalisées ont été discutées en réalisant une analyse des paramètres des CPE du circuit électrique équivalent, afin de les consolider. À partir des observations faites pour le transfert de masses et le transfert de charges, il est possible d'émettre plusieurs hypothèses. La relation des paramètres du transfert de masse avec les régimes bulleux a été schématisée et discutée. Il a été vu que les phénomènes de transfert de masse et ceux du transfert de charge étaient intimement liés. En résumé, les théories suivantes ont pu alors être illustrées, en faisant le lien entre l'évolution de chaque paramètre :

Concernant le transfert de masse, le comportement du paramètre P_{tm} correspond à celui de la zone hydratée de la surface catalytique, et le comportement du paramètre n_{tm} correspond à celui de l'efficacité du transfert de masse à travers la LGDL.

Concernant le transfert de charges, le comportement du paramètre P_{tc} est corrélé à la surface catalytique effectuant les transferts de charges et le comportement du paramètre n_{tc} est lié à l'efficacité du transfert de charge.

Ces hypothèses seront admises dans certains raisonnements à la suite de ce chapitre. Un appui visuel des régimes bulleux à la section IV.2.4.5 sera apporté afin de consolider ces interprétations.

IV.2.4.5. Visualisation des bulles et relation avec la résistance de transfert de masse

Il est important de rappeler ici que toutes les études décrites jusqu'à maintenant dans les sections précédentes ont été réalisées sur des cellules non transparentes, et que toutes les analogies et les références faites aux régimes bulleux ont été faites grâce à l'observation de la variation de la pente des courbes de polarisation, où il avait été défini plusieurs zones de fonctionnement correspondant à certains régimes bulleux (principalement à la section IV.2.3). Dans ce sous-chapitre, la validation de ces différentes zones sera effectuée grâce à une visualisation directe des régimes bulleux à l'anode, et cela grâce à une monocellule transparente. Celle-ci servira plutôt comme un outil de validation des résultats précédent. La topologie de cette monocellule se rapproche fortement de la topologie "grille" étudiée afin d'associer le fonctionnement de la monocellule transparente à la monocellule à la topologie grille précédemment étudiée.

Afin de faciliter la nomination des deux topologies, la cellule transparente sera nommée cellule transparente ou topologie (T), même si les deux topologies possèdent des grilles.

La monocellule transparente a été réalisée par une entreprise italienne, et fournie avec le banc de test pour électrolyseur installé au laboratoire LE²P/EnergyLab. Celle-ci est composée des éléments décrits sur la Figure 143 :

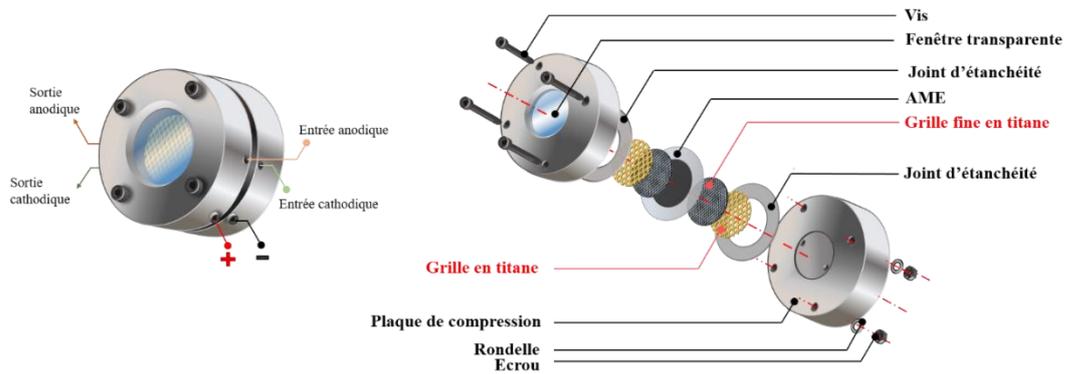


Figure 143: Topologie de PEMWE transparente, possédant une fenêtre d'observation à l'anode.

Une analyse des SIE et des paramètres du circuit équivalent correspondant, similaire à l'analyse réalisée pour la topologie grille (G) a été réalisée afin de savoir si les résultats obtenus pour la topologie grille (G) sont transposable sur la cellule transparente. Il a été possible d'obtenir les paramètres concernant le transfert de masse représenté sur la Figure 144 ci-dessous :

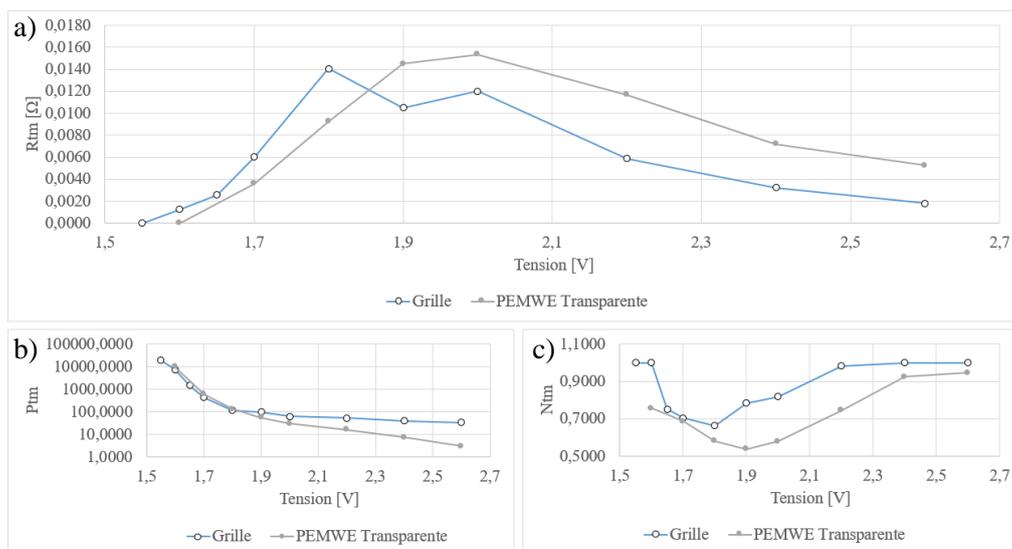


Figure 144: Comparaison de l'évolution des paramètres estimés concernant le transfert de masse entre la PEMWE avec la première topologie grille et la PEMWE transparente.

Lorsque l'on compare, le transfert de masse de la cellule transparente avec celui de la cellule à la topologie grille, il est possible de remarquer le décalage entre les deux courbes de R_{tm} à la Figure 144 (a). Ici les transferts de masse sont meilleurs pour la topologie "grille", surtout entre les densités de courant de 1.7 V et 2.3 V, où l'efficacité du transfert de masse retranscrite par N_{tm} est supérieure Figure 144 (c).

Même si les courbes sont décalées l'une par rapport à l'autre, il est possible d'observer le même comportement pour les deux topologies. Il est alors possible de transposer l'observation faite à travers la fenêtre de la cellule transparente à la topologie qui la précède. Il est possible de distinguer trois zones, une première où la résistance de transfert de masse est nulle (entre l'OCV et 1.55V), une seconde où R_{tm} est croissante (entre 1.6V et 2V), et enfin une troisième zone de relaxation où R_{tm} décroît (après 2V). Avec le système de visualisation de la cellule transparente, il est possible d'observer ce qui se passe dans ces trois zones avec la génération de bulles.

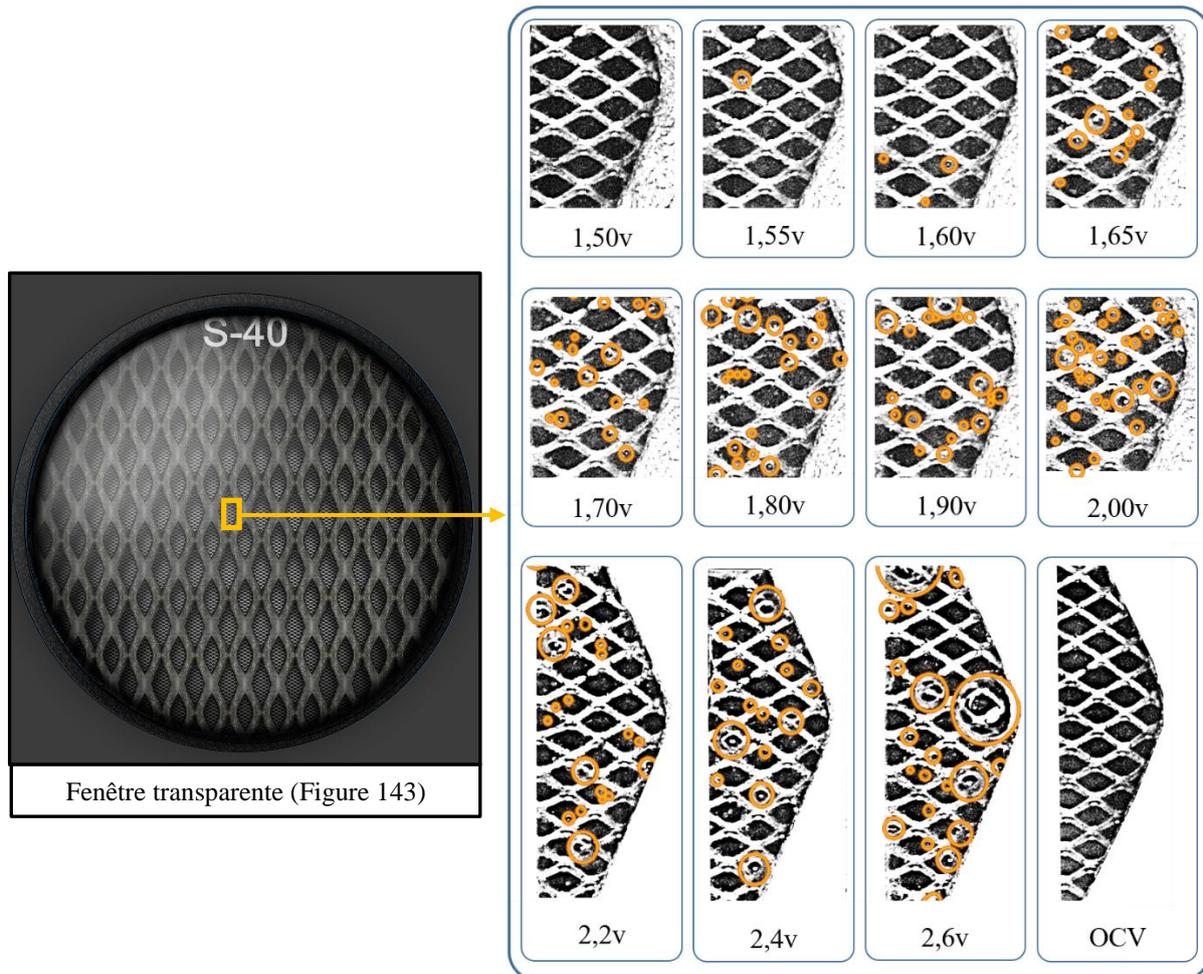


Figure 145: Visualisation de la génération de bulle d'oxygène à l'anode (mis en évidence en orange) sur plusieurs points de fonctionnement en tension avec un débit de 0.05L/min à l'anode, et de 0.15L/min à la cathode. Le détournage a été fait manuellement en prenant comme référence le cliché à l'OCV (sans bulles d'oxygène).

En observant la Figure 145, il est possible de différencier plusieurs cas de figure. Il faut préciser, après vérification, que les observations faites sur la surface sélectionnée sont dans l'ensemble valables pour l'ensemble de la surface active. Entre l'OCV et 1.55 V, il est difficile d'observer la génération de bulles. À partir de 1.6V, la génération de petites bulles est visible. Entre 1.6V et 2V, la densité de petites bulles sur la surface étudiée semble augmenter. Les bulles restent relativement petites et ne dépassent pas les 0.3 mm de diamètre, et restent pour la plupart enclavées dans les mailles de la fine grille de titane. Les

bulles d'oxygène recouvrent presque l'entièreté de la surface observée. Sur la Figure 146 et la Figure 147, il est possible d'observer l'évolution de la quantité moyenne de bulles de surface en fonction de la tension.

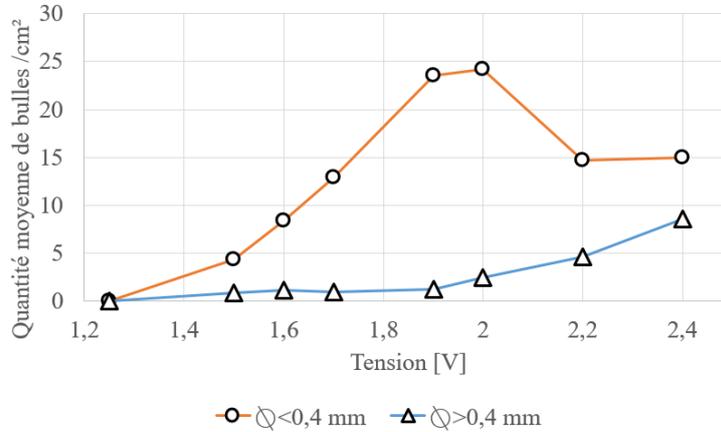


Figure 146: Quantité moyenne approximative de bulles par unité de surface, pour les bulles d'un diamètre inférieur à 0.4mm et pour les bulles d'un diamètre supérieur à 0.4mm. (Les bulles ont été comptées manuellement en comparant avec un cliché sans la présence de bulles d'oxygène à l'OCV et mesurées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image).

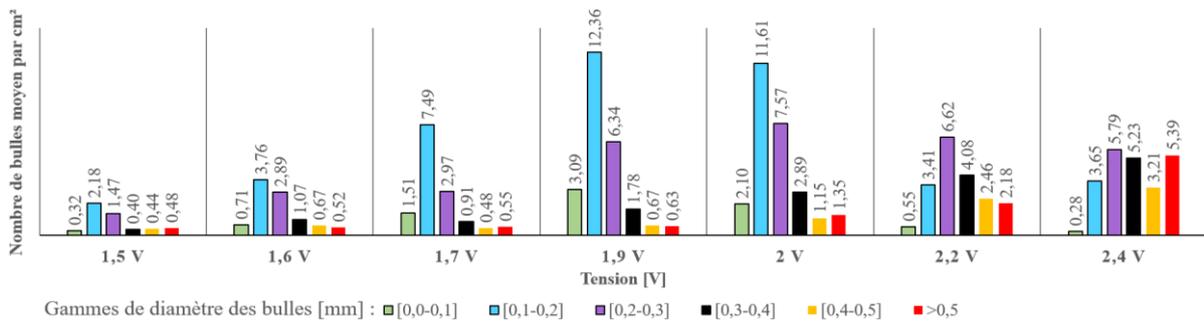


Figure 147: Distribution des diamètres des bulles par rapport à la tension et aux nombres moyens de bulles par unité de surface pour la topologie transparente.

Au-delà de 2V, une majorité de petites bulles semblent se coalescer pour atteindre des diamètres supérieurs à 0.4 mm, diminuant par la même occasion la densité de bulles sur la surface d'étude (diminuant la surface de recouvrement bulleuse). Cela est observable sur la Figure 146, où la courbe représentant les plus grosses bulles semble se décoller entre 1.9V et 2V. Pour les plus grosses d'entre elles, elles semblent se décoller de la surface active et se désenclaver de la fine grille. Ces observations se corrént avec les résultats obtenus sur la résistance de transfert de masse. En effet, pour de petites bulles non coalescées, le recouvrement de la surface active est élevé, empêchant un accès direct en eau. Lorsque celles-ci coalescent, elles augmentent en volume tout en augmentant leurs rayons de courbures, diminuant ainsi le recouvrement causé par la bulle [115]. Les bulles plus grosses se détachent alors plus facilement pour être par la suite évacuées.

Pour résumer, entre l'OCV et aux alentours de 1.6 V, de petites bulles non coalescées se forment, mais leur nombre reste faible pour poser des problèmes de recouvrement bulleux et n'entrave pratiquement pas le transfert de masse. Entre les potentiels de 1.6 V et 1.9V, le recouvrement par de petites bulles non coalescées devient plus conséquent et diminue la circulation d'eau vers la surface catalytique (baisse du transfert de masse). Entre les potentiels de 1.9 V et 2 V se trouvent une zone de transition comprise entre le régime de bulles non coalescées et les régimes de bulles coalescées, ce qui a pour conséquence de ralentir et arrêter l'augmentation de la résistance de transfert de masse. Pour des tensions supérieures à 2 V, le fonctionnement est régi par les régimes de bulles coalescées qui prennent de plus en plus d'ampleur avec l'augmentation du courant, permettant ainsi l'amélioration progressive du transfert de masse. Une diminution du nombre de bulles non coalescées est observée (à cause du phénomène de coalescence) et se stabilise à partir de 2.2 V.

Les observations faites ici montrent bien le lien entre les caractéristiques des bulles et la résistance de transfert de masse. Grâce à ces observations, il est maintenant possible de décrire avec plus de précision la relation entre les régimes bulleux et les paramètres R_{tm} , P_{tm} et n_{tm} .

- Observation de l'évolution de R_{tm} , P_{tm} et n_{tm}

En comparant les courbes de l'évolution des valeurs des composants liés au transfert de masse, il est possible de les découper en plusieurs zones suivant leurs comportements (Figure 148).

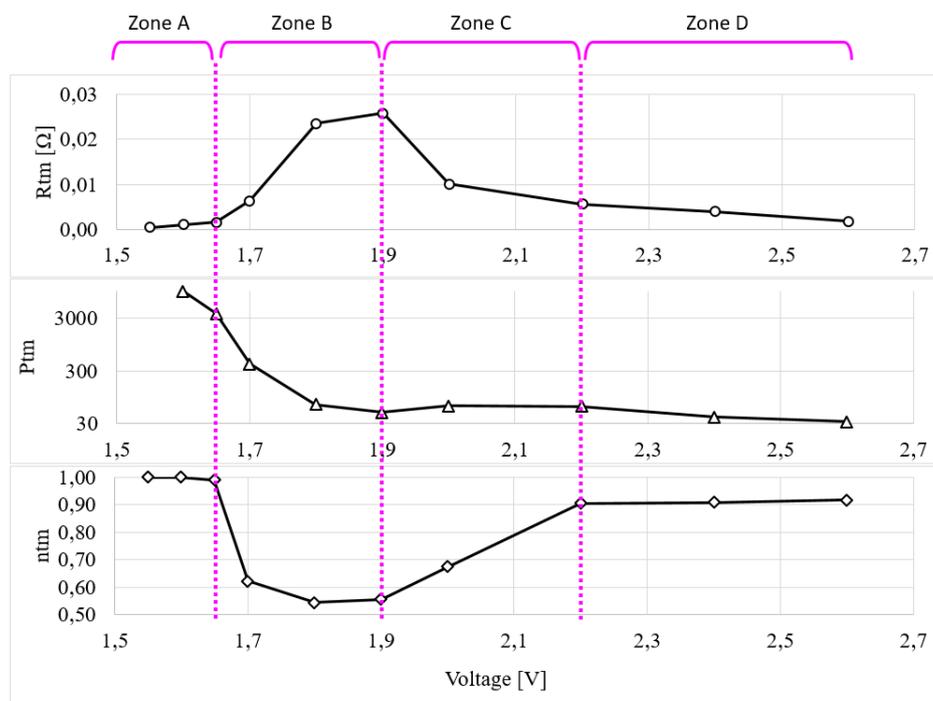


Figure 148: Évolution des paramètres R_{tm} , P_{tm} et n_{tm} en fonction de la tension, découpage en fonction du comportement des courbes pour la topologie grille (le débit anodique est de 0.15 L/min pour un débit cathodique de 0.15 L/min).

La zone A (entre l'OCV et 1.65 V) correspond à un point de fonctionnement où la résistance de transfert de masse R_{tm} est faible. Le paramètre P_{tm} (zone hydratée de la surface catalytique) est très élevé et diminue avec l'augmentation de la tension. Le paramètre n_{tm} (efficacité du transfert de masse) est à sa valeur maximale ($n_{tm}=1$). Cette zone correspond à un régime de bulles non coalescées, avec un faible recouvrement bulleux à la surface de la LGDL.

Dans la zone B (entre 1.65 V et 1.9 V), la résistance de transfert de masse augmente pour une tension croissante. Cela correspond à une décroissance de n_{tm} . Le paramètre P_{tm} continue de diminuer avec l'augmentation de la tension (surface catalytique de moins en moins hydratée). Comme précédemment, cette zone est régie par des bulles non coalescées, mais la surface de recouvrement bulleuse est plus conséquente, entravant l'accès des pores de la LGDL en eau.

La zone C (entre 1.9 V et 2.2 V) correspond à une décroissance progressive de la résistance de transfert de masse pour une tension croissante. Cet effet est accompagné d'une légère relaxation de P_{tm} (réhydratation de la surface catalytique) ainsi qu'un accroissement de n_{tm} . Le processus de coalescence est installé et s'intensifie avec l'augmentation du courant, diminuant ainsi la surface de recouvrement bulleuse.

La zone D (supérieur à 2.2 V) correspond à une décroissance constante de la résistance de transfert de masse avec l'augmentation de la tension. Le paramètre P_{tm} semble diminuer en tendant vers une constance (réhydratation progressive de la surface catalytique jusqu'à atteindre un équilibre entre le gain d'eau et la production d'oxygène). Le paramètre n_{tm} est redevenu constant et est proche, mais est inférieur à l'unité (car les bulles non coalescées sont toujours présentes et même si elles sont moins nombreuses, elles réduisent l'efficacité du transfert de masse).

Le lien entre R_{tc} , P_{tc} et n_{tc} avec les phénomènes bulleux à l'intérieur du compartiment anodique de la PEMWE a été démontré. Il est alors possible d'émettre des hypothèses expliquant les comportements vus pour R_{tm} , P_{tm} et n_{tm} grâce à l'évolution du comportement des flux d'oxygène et d'eau à la surface de la surface catalytique, à travers la LGDL et à sa surface. Chacune des zones sera décrite afin d'apporter une meilleure visualisation des phénomènes diphasique conditionnant les électrolyseurs PEM.

Dans la zone A :

À basses densités de courant (pour des tensions inférieures à 1.65V), la polarisation d'activation est forte et le transfert de charges est faible. L'opération d'électrolyse commence à se mettre en place, il y a très peu d'oxygène généré par la surface catalytique (Figure 149) et l'accès de la LGDL à l'eau n'est pratiquement pas entravé.

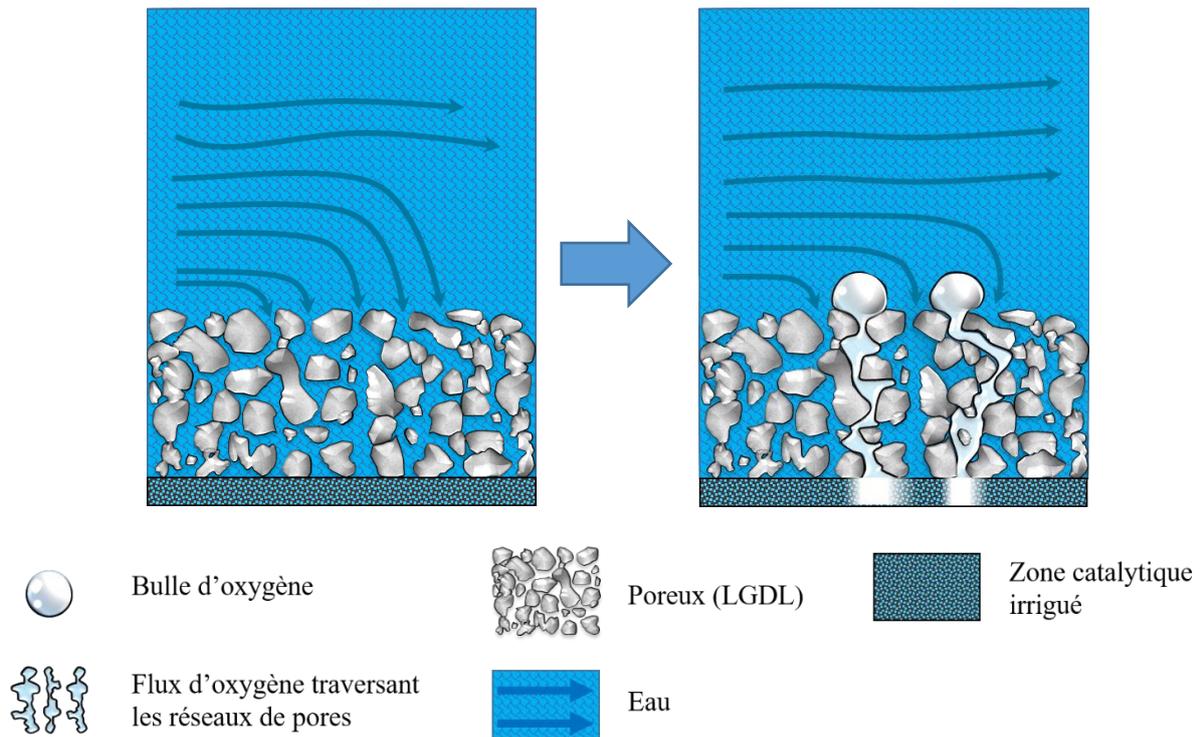


Figure 149: Vue schématique de coupe, début de l'électrolyse (basses densités de courant).

La LGDL et la zone catalytique sont fortement saturées en eau, P_{tm} (zone catalytique irriguée) est alors très élevé. La résistance de transfert de masse est proche de zéro, car la diffusion de l'eau à l'intérieur de la LGDL est bonne. Les échanges entre l'arrivée d'eau et la surface catalytique se font correctement, ce qui correspond à un ntm (efficacité du transfert de masse) proche de l'unité.

Dans la zone B :

Aux moyennes densités de courant (pour des tensions situées entre 1.65V et 1.9V), de plus en plus d'oxygène est généré par la surface catalytique, faisant décroître le paramètre P_{tm} . Cet oxygène, après avoir traversé les réseaux de pores de la LGDL, se retrouve à la sortie de la surface de la LGDL. De petites bulles se forment alors, sans se coalescer entre elles. Ces bulles ne sont pas totalement sphériques, pouvant ainsi boucher les réseaux de pores voisins (Figure 150). De plus, la densité de bulles par unité de surface est forte (surface de recouvrement bulleuse élevée). Ce phénomène bloque l'accès en eau fraîche, entraînant une diminution du transfert de masse, et empêchant une hydratation locale de la surface catalytique. Cela peut alors être une explication à la baisse du paramètre ntm .

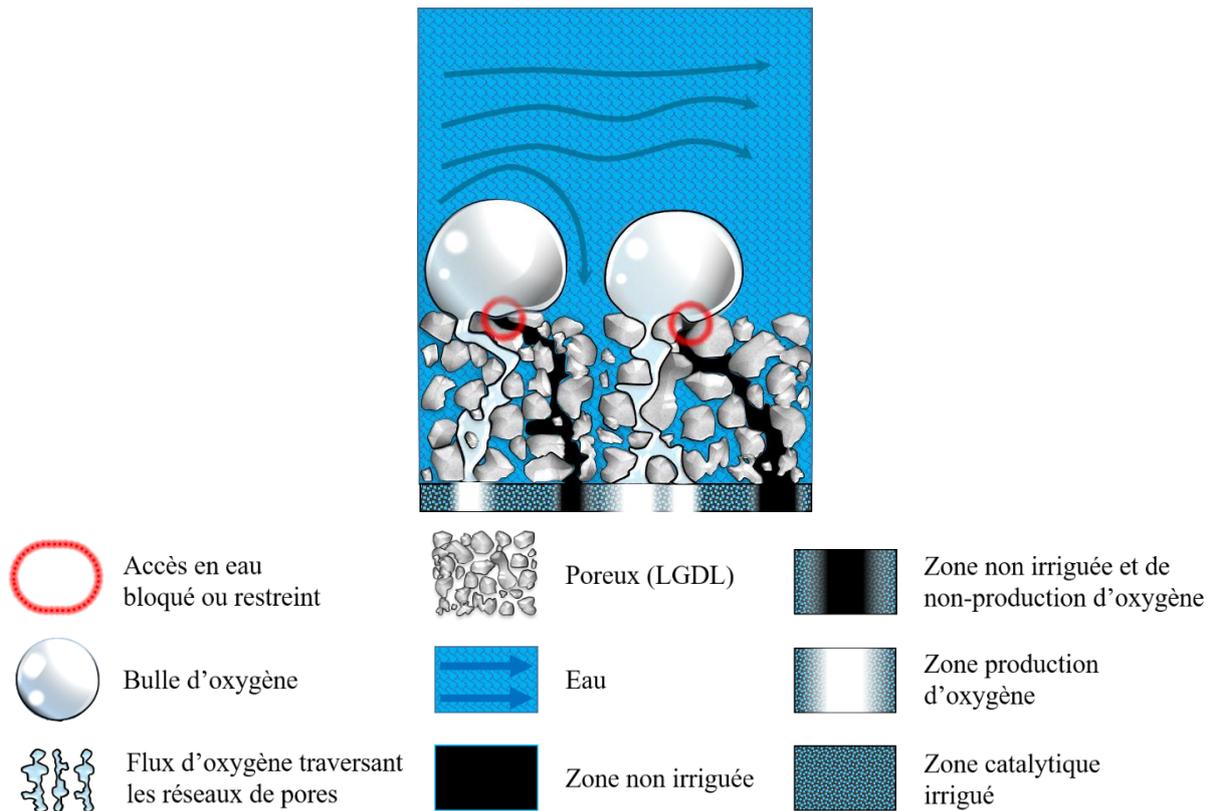


Figure 150: Schématisation du régime de bulles non coalescées

Il a été montré que l'augmentation du débit avait une mauvaise influence dans ce mode de fonctionnement (Figure 111 du Chapitre III). Il est possible que l'augmentation du débit augmente l'étalement des bulles sur la surface de la LGDL, et par la même occasion, l'augmentation de zones non irriguées.

La production d'oxygène s'intensifie avec l'augmentation du courant et la surface de recouvrement faite par les bulles non coalescées est de plus en plus grande. Le diamètre de ces bulles non coalescées est faible et facilite le recouvrement de la surface de la LGDL. Ceci impacte alors P_{tm} (zone catalytique irriguée) en intensifiant légèrement sa décroissance.

Zones C et D :

En haute densité de courant (pour des tensions situées entre 2V et 2.6V), une forte génération d'oxygène est en place, ce qui fait que le débit d'oxygène produit est plus élevé. La surface catalytique possède alors une surface de production d'oxygène plus importante, et tend vers une forte saturation en oxygène. Le paramètre P_{tm} diminue alors vers un minimum. Cette forte production de gaz a pour effet la formation de plus grosses bulles possédant des formes plus sphériques (Figure 151).

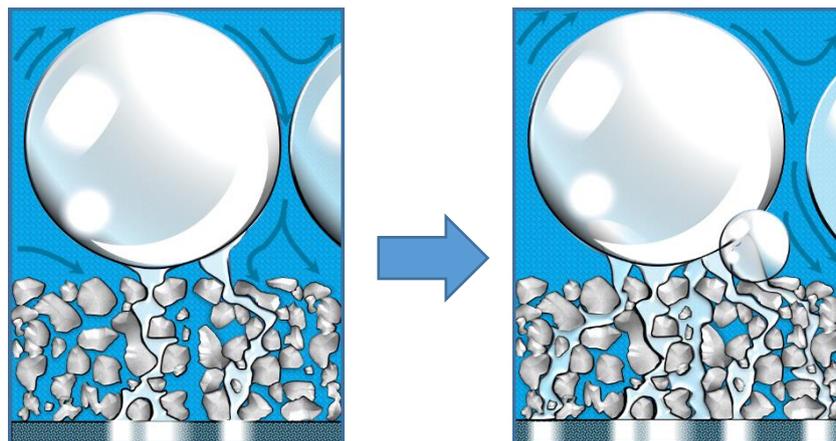


Figure 151 : Schématisation du régime de bulles coalescées

Cette conséquence a pour effet de modifier la surface de contact des bulles avec la LGDL qui devient moins importante (en créant une légère surélévation de la bulle [134], [135], [136]), évitant d’entraver l’accès en eau dans les pores voisins. Plus d’espaces entre les bulles sont créés, dus à leurs diamètres plus élevés, diminuant ainsi la surface de recouvrement bulleuse à la surface de la LGDL, favorisant ainsi un meilleur accès en eau à la LGDL, donc un meilleur transfert de masse. Le paramètre ntm devient alors proche de l’unité. Les bulles les plus grosses se détachent plus facilement que les plus petites, augmentant ainsi la fréquence de détachement de celle-ci.

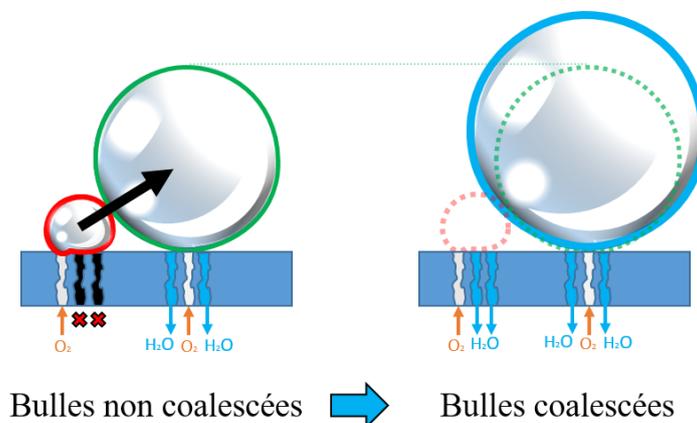


Figure 152: Processus et impact de la coalescence

L’apparition de plus grosses bulles est en grande partie due au mécanisme de coalescence entre plusieurs bulles (Figure 152). En effet, lorsqu’une petite bulle se forme près d’une bulle plus grosse, une coalescence se produit optimisant ainsi sa surface et sa forme finale, afin de posséder une énergie totale moins élevée qu’avant (plus une bulle est petite, plus elle possède d’énergie).

IV.2.5. Effet du débit sur les SIE

Il a été démontré précédemment l'effet du débit sur le bouchonnement gazeux. En faisant varier le débit, il est possible d'étudier le comportement des SIE et des différentes résistances associées.

Dans la suite de ce chapitre, la topologie principalement étudiée sera la topologie de type grille. En effet, les tests réalisés pour cette topologie ont été réalisés avant la période de confinement mis en place pendant deux mois. Les relevés de SIE pour un débit de 0.05L/min à l'anode pour la topologie matrice a été aussi réalisée avant cette période. Après les deux mois de confinement, où les expérimentations ont été momentanément stoppées, le comportement de la cellule et du banc de test a changé, ne permettant pas d'obtenir des SIE pour une comparaison pour des conditions proches des expérimentations précédentes.

Les phénomènes diphasiques prépondérants s'effectuent généralement du côté anodique lors du fonctionnement d'une cellule d'électrolyseur du type PEM. L'impact de la variation du débit anodique sur R_{Ω} a alors été étudié.

Il apparait que la variation de R_{Ω} pour différents débits à l'anode en basses densités de courant (Figure 153) se fait en augmentant de manière presque linéaire pour les tensions inférieures à 1.6 V.

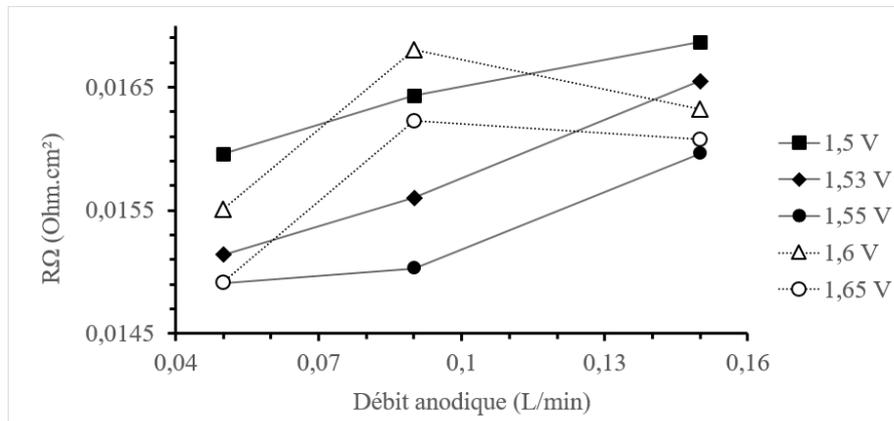


Figure 153: Influence du débit sur la résistance ohmique en basses densités de courant en topologie grille.

Si l'hypothèse que la résistance due aux interconnexions des composants ($R_{constituant}$) de la PEMWE reste constante dans l'équation de R_{totale} (Eq. II-46) est vérifiée, alors cette variation présuppose une variation de la résistance de la membrane R_m (T_m étant considéré constant), et par conséquent de la teneur en eau de celle-ci. Pour rappel, la résistance de la membrane s'exprime en fonction de la teneur en eau de celle-ci notée λ_m et de la température T_m par la relation suivante [137]:

$$R_m = \frac{1}{A_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{(0.005139\lambda_m + 0.00326) \exp\left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_m}\right)\right)} \right) \quad (\text{Eq. IV-16})$$

Avec R_m la résistance de la membrane, A_m et ε_m respectivement la surface active et l'épaisseur de celle-ci.

On remarque également deux tendances qui se démarquent, une où R_m augmente, pour des points de tension comprise entre 1.5 V et 1.55 V, et une autre où R_m possède un maximum situé entre 0.08 L/min et 0.1 L/min pour des points de fonctionnement situés entre 1.6 V et 1.65 V.

On en déduit alors que pour les courbes obtenues aux potentiels 1.5 V, 1.53 V et 1.55 V, d'après les EIS correspondants, l'arc de la résistance transfert de masse n'apparaît pas, affichant ainsi un même aspect sur la Figure 153. En revanche, lorsque l'arc de la résistance de transfert de masse apparaît, l'évolution de R_m est perturbée en fonction du débit en changeant de comportement. Par réciprocité, cela change le comportement de la teneur en eau de la membrane.

La Figure 154 montre dans l'ensemble une évolution quasiment linéaire de la résistance ohmique en fonction du débit, surtout en hautes densités de courant. En observant le graphique de la résistance ohmique pour les hautes tensions, il est possible d'observer une décroissance de R_Ω lorsque la tension augmente.

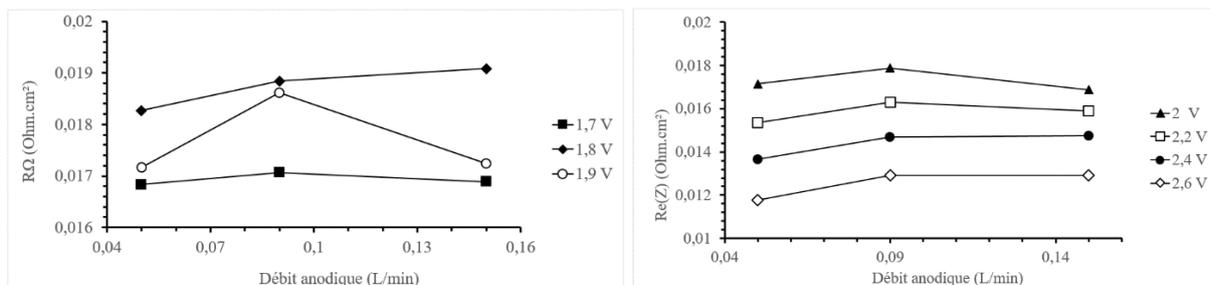


Figure 154: Influence du débit sur la résistance ohmique en moyennes et hautes densités de courant.

Il a été montré qu'en haute densité de courant, le transfert de matière à travers la LGDL s'améliore en augmentant la tension, et que cette gamme de tension est favorable à de la coalescence de bulles permettant à la LGDL d'avoir un meilleur accès à l'alimentation en eau. Cette amélioration progressive du transport de réactif vers l'AME provoque une amélioration de l'état d'hydratation de la membrane (augmentation de la teneur en eau λ_m).

IV.2.5.1. Influence du débit sur l'évolution des paramètres

Il a été vu précédemment que le débit est un facteur important de la gestion fluïdique à l'intérieur d'une PEMWE, aussi bien pour l'alimentation en réactif que pour l'évacuation des produits issus de l'électrolyse. Il est alors possible d'observer l'impact du débit sur les différents paramètres électrochimique, et plus particulièrement sur le transfert de matière.

Sur la Figure 155, l'évolution des différents paramètres estimés du transfert de charge est montrée.

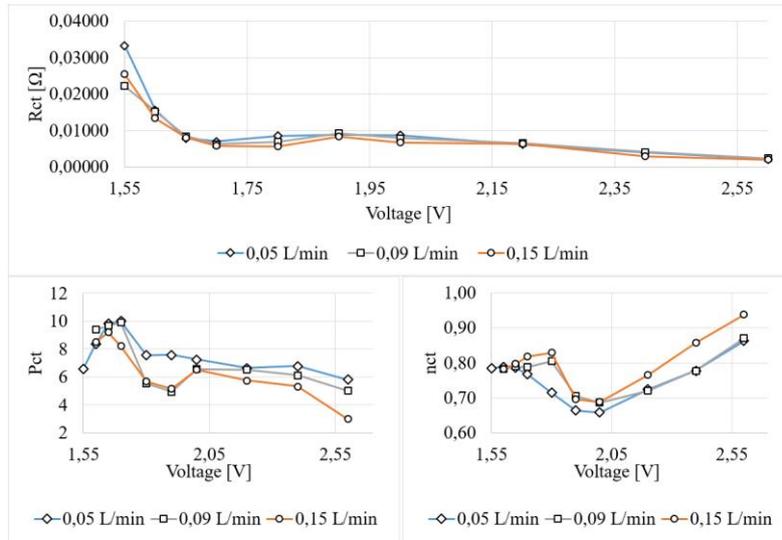


Figure 155: Impact du débit sur les différents paramètres concernant le transfert de charge (R_{ct} , P_{ct} , n_{ct}).

Concernant la résistance de transfert de charge R_{ct} , il est possible de voir clairement l'influence du débit dans l'intervalle de tension où apparaissent les problèmes de transport de matière. L'augmentation du débit améliore le transfert de charge dans cette zone de fonctionnement (entre 1.7V et 2.2V). En revanche, le débit n'a visiblement pas d'influence sur le processus d'activation entre l'OCV et 1.65V, et très peu d'influence pour les fortes densités de courant (gamme de tension entre 2.2V et 2.6V). Au niveau des paramètres P_{ct} et n_{ct} du CPE, dans les basses et moyennes densités de courant, il est difficile de dire comment le débit impacte ceux-ci. En revanche, à partir de 2V, une tendance se dessine légèrement, montrant une diminution de P_{ct} avec l'augmentation du débit (passage d'une valeur de 6 à 3 pour une augmentation de débit de 0.1 L/min). En observant n_{ct} , l'efficacité du transfert de charge augmente progressivement en hautes densités de courant.

En ce qui concerne le transport de matière (Figure 156), l'influence du débit sur chacun des paramètres est observable. En effet, sur les courbes représentant la résistance de transfert de masse R_{tm} à différents débits, il est possible d'observer l'effet négatif causé par l'augmentation du débit sur le transport de matière entre l'alimentation en eau des grilles et les sites catalytiques. Les courbes de polarisation pour cette topologie (grille) ont également montré cet effet (Chapitre III, Figure 111), avec l'augmentation brusque de la pente de la courbe de polarisation.

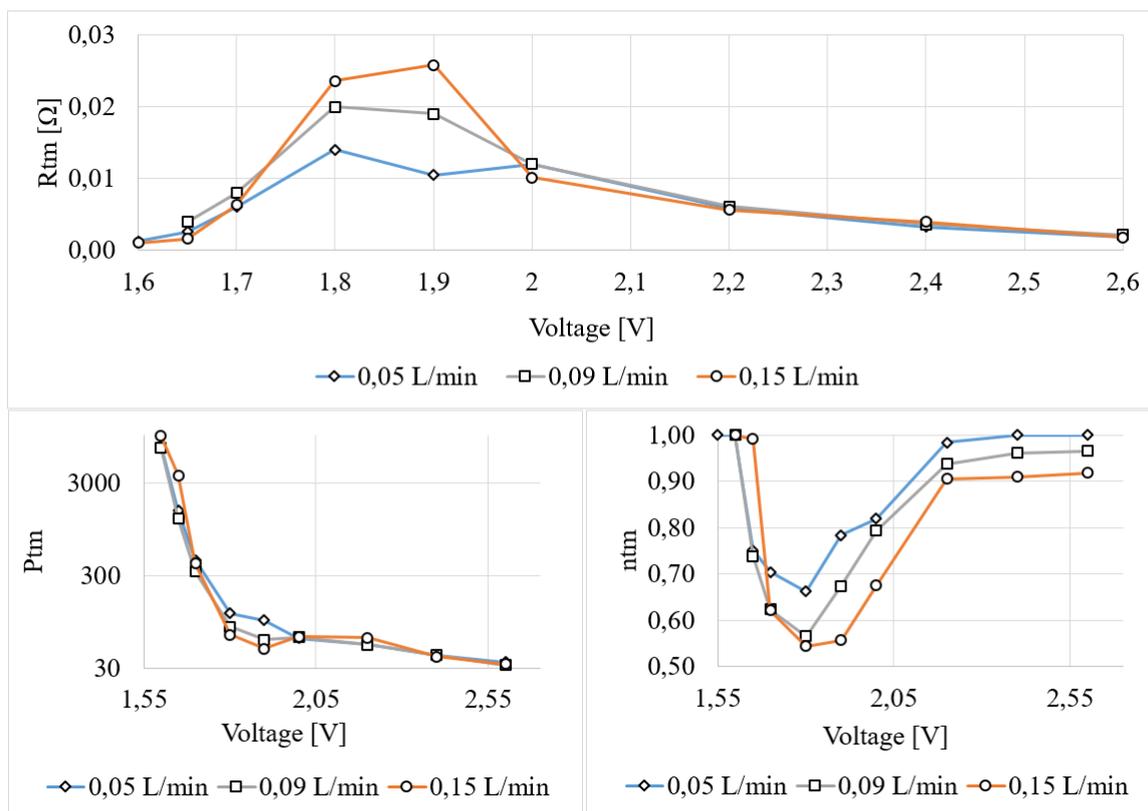


Figure 156 : Impact du débit anodique de la topologie grille sur les différents paramètres concernant le transfert de masse.

Cet impact est localisé sur une plage de fonctionnement situé entre 1,7V et 2V, zone décrite précédemment comme une zone régie par le régime de bulles non coalescées (et par un régime transitoire) ou le recouvrement bulleux est forte. Pour une élévation de débit de 0,1 L/min, la résistance de transfert de masse augmente au maximum de 0,015 Ω . En dehors de cet intervalle de tension, le débit n'a quasiment pas d'influence sur la résistance de transfert de masse. Cela rejoint les explications faites dans le Chapitre III pour la topologie de type grille. Le débit a également un impact sur les paramètres P_{tm} et n_{tm} .

Le paramètre n_{tm} est très marqué par le changement de débit à partir de 1,7 V. L'augmentation de R_{tm} réduit l'efficacité du transfert de matière, se traduisant par un décalage des courbes de n_{tm} . Ce décalage persiste dans les hautes densités de courant. La dégradation de n_{tm} se maintient pour des tensions plus élevées (. Cela pourrait s'expliquer par la diminution du taux de coalescence pour de fort débit, qui aurait pour conséquence un impact négatif sur le nombre de bulles non coalescées encore présentes. L'élévation du débit dégrade l'efficacité n_{tm} du transfert de masse.

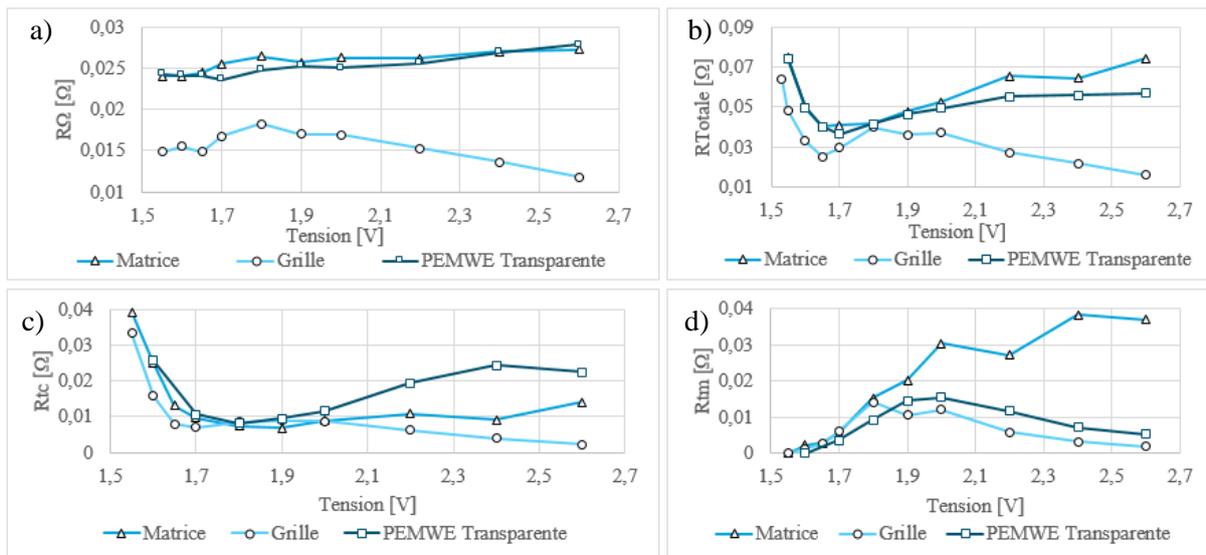
P_{tm} subit l'influence du débit dans le même intervalle [1,7V – 2V]. L'augmentation de la résistance de transfert de masse s'accompagne alors d'une diminution du P_{tm} . Lorsque le débit croît, la quantité d'eau apportée vers la surface catalytique diminue et fait décroître le paramètre P_{tm} . La diminution soudaine de la résistance de transfert de masse à partir de 1,9V pour effet d'apporter un flux plus important d'eau

vers la surface catalytique, augmentant par la même occasion le paramètre P_{tm} . Pour une tension supérieure à 2V, la diminution progressive de P_{tm} est due à la quantité croissante de gaz produite à la surface catalytique lorsque la tension augmente.

Pour résumer, pour la topologie du type grille, l'augmentation du débit dégrade le transfert de masse entre l'alimentation en eau fraîche et la surface catalytique dans la zone de fonctionnement où le régime de bulles non coalescées est présent. Cette dégradation impacte directement le paramètre P_{tm} qui est relatif à la quantité d'eau disponible à la surface catalytique. Elle a également un impact négatif sur le paramètre n_{tm} . Cette dégradation se fait au moment où la détérioration de la résistance de transfert de masse apparaît. Le paramètre n_{tm} reste impacté même après la zone de détérioration de R_{tm} . Pour la topologie étudiée, les faibles débits favorisent l'efficacité du transfert de masse.

IV.2.6. Influence de la géométrie sur les paramètres à faible débit anodique

Après avoir démontré que le débit a un impact sur les différentes caractéristiques du transfert de charge et de masse pour une topologie de PEMWE, une étude a été menée à la Figure 157 sur le comportement des différents paramètres pour trois topologies différentes pour un faible débit anodique (0.05 L/min) avec un débit cathodique qui a été fixé à 0.15L/min. Au niveau des caractéristiques des AME, le même chargement en catalyseur a été utilisé pour les trois topologies. Une différence en revanche est faite pour la cellule transparente possédant une surface active plus grande (40.7 cm² contre 28cm²). Les tests pour chaque topologie ont été faits suivant le même protocole expérimental.



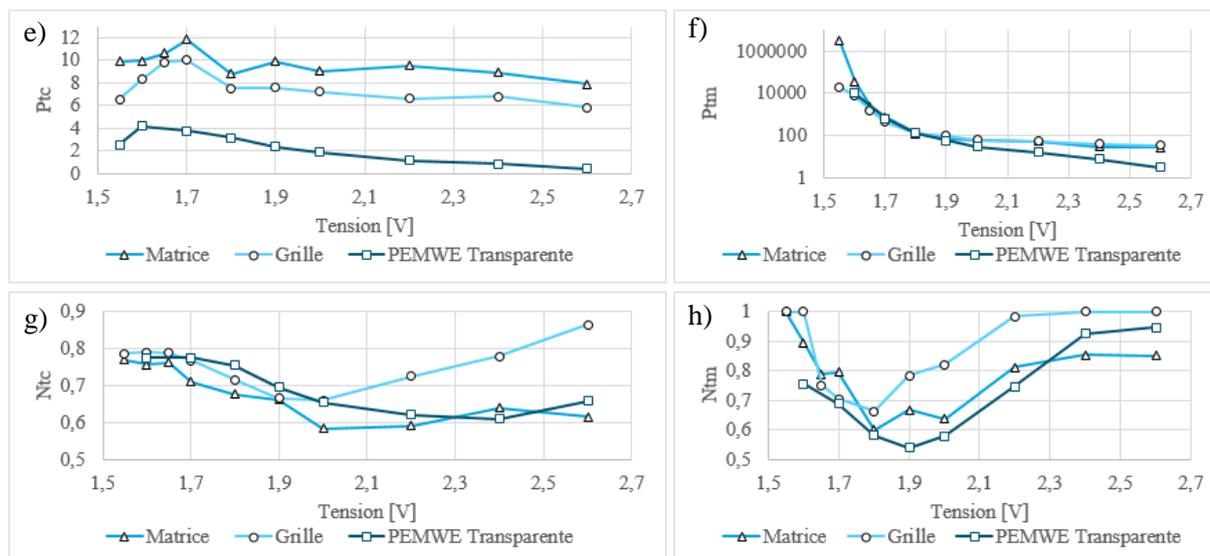


Figure 157: Tracé de la résistance ohmique et totale, ainsi que de différents paramètres du transfert de charge et de masse pour la topologie du type grille, du type matrice et la topologie transparente (Figure 143).

Afin de faciliter la compréhension de cette partie, la topologie du type grille se nommera topologie G, celle du type matrice topologie M, et celle de la PEMWE transparente à double grille, topologie T.

IV.2.6.1. Résistance ohmique et résistance totale

Il est possible de relever plusieurs points qui permettent de distinguer les trois topologies. Premièrement, en observant la résistance ohmique (Figure 157 (a)), il est possible de voir que les topologies M et T se rejoignent, ayant tous les deux une résistance ohmique plus élevée que la topologie G. En effet, cela s'explique en partie par leur différence topologique et par les matériaux utilisés pour la conduction électrique. En revanche, la variation de $R\Omega$ est plutôt due à la variation du taux d'hydratation de la membrane, faisant varier la résistance de la membrane R_m . Il est possible de remarquer une réaction négative de $R\Omega$ lorsque la résistance de transfert de masse augmente entre 1.65V jusqu'à une tension pouvant aller jusqu'à 1.9V.

Sur le graphique représentant la résistance totale (Figure 157 (b)), la topologie G se distingue dans l'ensemble par sa plus faible valeur de R_{totale} , et aussi par le comportement décroissant de celle-ci en haute densité de courant comparé aux autres. Quant aux deux autres topologies, leur résistance totale est quasiment équivalente entre 1.5V et 1.9V. Par la suite, la topologie M se dégrade par rapport à la topologie T en haute densité de courant. Entre 2V et 2.6V, la résistance totale des topologies T et M se dégradent, mais pour deux raisons différentes. Pour la topologie T, cette dégradation est due à la forte détérioration de la résistance de transfert de charge. Quant à la topologie M, celle-ci est due principalement à la dégradation de la résistance de transfert de masse.

IV.2.6.2. Transfert de charge et transfert de masses

Le graphique représentant la résistance de transfert de charge (Figure 157 (c)), montre un comportement similaire pour les basses et moyennes densités de courant (pour une tension allant de l'OCV à 1.9V) pour les trois topologies. Comme il a été vu dans les sections précédentes, cette décroissance est due à l'activation progressive de la surface active. À partir de 2V, la topologie G possède une R_{tc} décroissante, allant de pair avec l'augmentation de n_{tc} . Cette décroissance est alors due à une forte amélioration du transfert de charge avec un n_{tc} se rapprochant progressivement de l'unité. Concernant la topologie T, elle subit une relativement forte dégradation progressive du transfert de charge à partir de 2V. Si l'hypothèse que P_{tc} correspond à la capacité de la surface active à recevoir du transfert de charges est vérifiée, et que n_{tc} représente l'efficacité du transfert de charge, alors il est possible de voir que la topologie G a une capacité inférieure à la topologie M à effectuer des transferts de charges. Il est difficile de faire des conclusions pour la topologie T à cause de sa différence de surface active.

Concernant les transferts de masses, la topologie G est globalement meilleure dans la gestion fluïdique. Entre les potentiels de cellule de 1.5 et 1.8V, les résistances de transfert de masse pour les topologies M et G se confondent. Les trois topologies possèdent le même comportement croissant dans cette gamme de fonctionnements. À partir de 1.9V, la R_{tm} de la topologie M continue d'augmenter alors que celle de la topologie G diminue. Cela rejoint les conclusions faites dans le chapitre précédent sur la différence de gestion des bulles entre ces deux topologies. Pour la topologie T, sa R_{tm} a le même comportement que celle de la topologie G. Concernant le paramètre P_{tm} , les courbes des trois topologies sont confondues, excepté pour la topologie T où P_{tm} subit une décroissance plus rapide à partir de 2V. L'efficacité du transfert de masse chez la topologie G est meilleure, comparée aux autres surtout à partir de la tension de 1.9 V, pour les régimes de prépondérance de bulles coalescées.

IV.3. Perspectives de chapitre

Autres pistes de recherche

IV.3.1. Courbes de polarisation, surtension bulleuse et paramètres P et n

Dans le Chapitre II, la modélisation de la polarisation due aux bulles n'est pas vraiment représentée. Il est alors possible d'insérer une nouvelle polarisation représentant la variation des caractéristiques des bulles générées. Cette polarisation serait fonction du courant, de la résistance de transfert de masse et de la résistance de transfert de charge (Eq. IV-17). Il est possible alors de construire un modèle semi-empirique en fonction de ces résistances. Ce qui serait intéressant, ce serait de construire ce modèle non pas en fonction des résistances, mais des paramètres P et n. Cela permettrait d'obtenir des informations sur le transfert de masse et le transfert de charge directement à partir des courbes de polarisations. L'idée serait alors de construire un modèle en y ajoutant des termes représentant les surtensions bulleuses, qui serait fonction de P et n.

$$U = \mathbf{a} + \mathbf{b} * \log(J + \mathbf{c}) + \mathbf{d} * (R_{\Omega} \cdot J) + \mathbf{e} * (R_{tm}(P_{tm}, n_{tm}) \cdot J) + \mathbf{f} * (R_{tc}(P_{tc}, n_{tc}) \cdot J) \quad (\text{Eq. IV-17})$$

Où a, b, c, d, e et f sont les paramètres à ajuster, J la densité de courant, R_{Ω} la résistance ohmique, R_{tm} la résistance de transfert de masse et R_{tc} la résistance de transfert de charge.

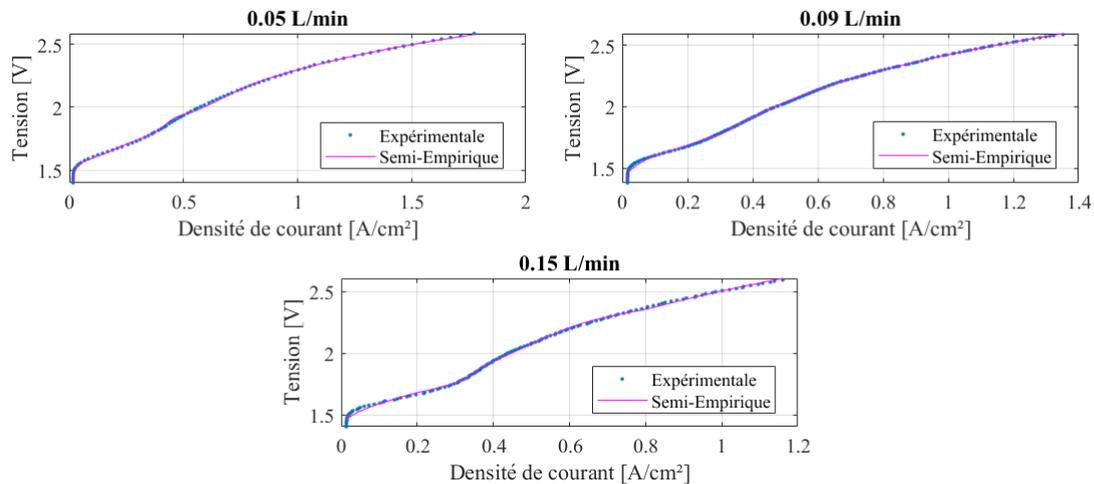


Figure 158: Courbes de polarisations expérimentales et modélisation semi-empirique, pour un débit anodique de 0.05 L/min, 0.09 L/min et 0.15 L/min.

L'expression de R_{tm} en fonction de P_{tm} et n_{tm} ainsi que l'expression de R_{tc} en fonction de P_{tc} et n_{tc} pourraient permettre l'évaluation de la surface catalytique directement à partir de la courbe de polarisation expérimentale en ajustant le modèle (Eq. IV-17) sur celle-ci.

IV.3.2. Analyse supplémentaire de Spectres d'Impédance Electrochimique

IV.3.2.1. Influence de la température et de la pression

Il serait intéressant d'observer l'influence de la température et de la pression anodique sur les régimes bulleux énumérés précédemment. Ces observations permettraient d'obtenir des données supplémentaires afin de faire le lien avec le modèle électrique équivalent, plus particulièrement avec les paramètres P et n . Cela permettrait de voir l'impact de ces variables sur le transfert de charge et le transfert de masse. La température et la pression jouent un rôle fondamental sur la formation de bulles, et pourraient facilement modifier l'intervalle de la zone de non-coalescence et de coalescence des bulles.

IV.3.2.2. Boucles inductives en basses fréquences

Lors de l'obtention des SIE, il était possible d'observer sur les graphiques de Nyquist, une boucle inductive qui apparaissait en basses fréquences pour les hautes tensions (Figure 159 et Figure 160). L'apparition de cet événement dans les basses fréquences indique l'apparition d'un phénomène possédant probablement une cinétique lente à partir des alentours de 2 volts. Ceci pourrait bien être lié au régime fluide de coalescence bulleuse apparaissant dans cette même plage de fonctionnement. En effet, comme énoncé à la section IV.2.3.3, ces boucles inductives seraient causées par la réhydratation de la membrane polymère.

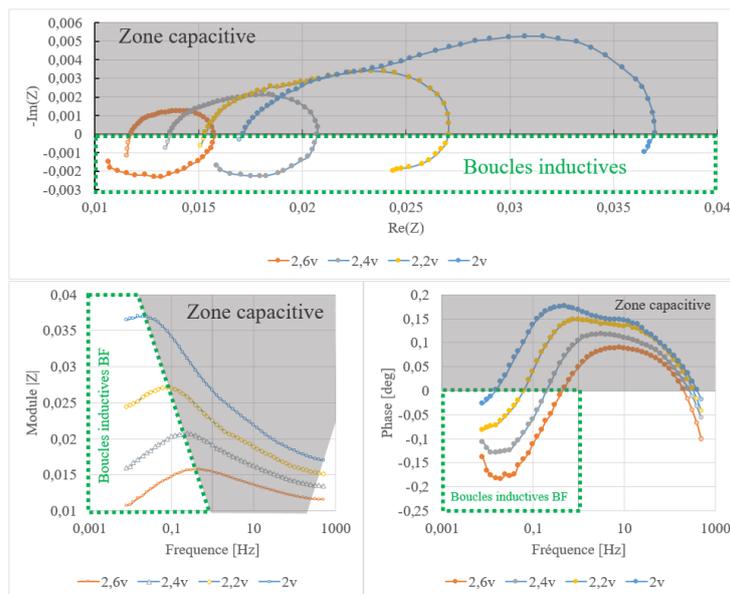


Figure 159: Boucle inductive basses fréquences sur les spectres d'impédance, et la représentation de leurs modules et de leurs phases

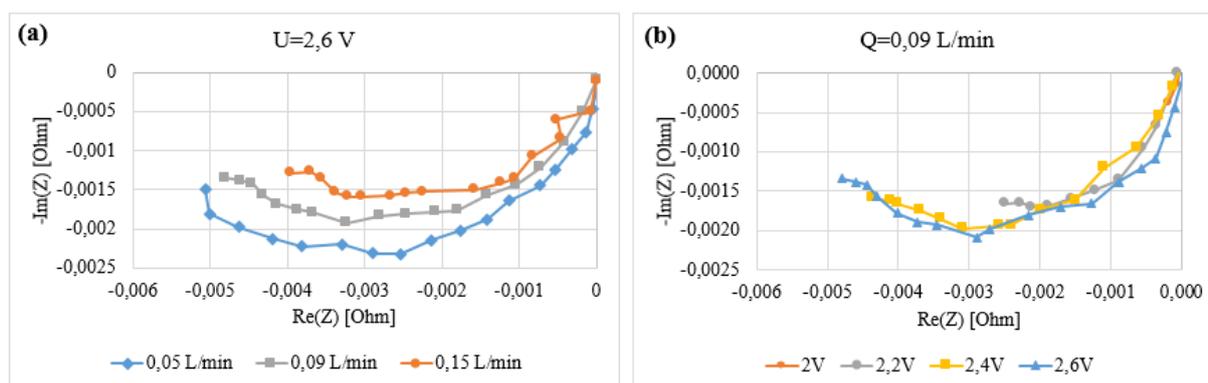


Figure 160: Comparaison des boucles basses fréquences des spectres d'impédance électrochimique, pour plusieurs débits (a) et pour plusieurs tensions (b) (pour la comparaison, les boucles ont été ramenées à l'origine du repère)

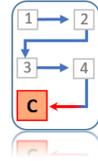
Des résultats préliminaires montrent l'influence du débit sur les boucles inductives en basses fréquences (Figure 160 (a)), ce qui pourrait indiquer en effet que ce phénomène de rebouclage soit lié à l'activité diphasique à l'intérieur du compartiment anodique. Cela pourrait révéler la présence d'un élément manquant dans la partie du circuit électrique concernant le transfert de masse. Une piste serait de suivre l'étude réalisée par Pivac et al. [138] et Holmström et al. [130] sur les boucles inductives en basses fréquences pour les PEMFC. L'idée serait de transposer les interprétations faites sur la PEMWE en tout en les adaptant, et de vérifier par la suite, la cohérence des nouvelles interprétations avec les résultats expérimentaux.

Quant à l'impact de la tension sur ces boucles, il semble être faible (Figure 160 (b)). Il est difficile d'affirmer ces résultats sans davantage de données expérimentales. L'objectif sera de vérifier la répétabilité de ces observations dans un premier temps, de construire un modèle électrique équivalent

spécifique pour ces boucles afin de compléter celui qui a été utilisé à la Figure 133. Cette étape permettra de mieux comprendre les phénomènes qui font apparaître ces boucles en basses fréquences et d'apporter des éléments supplémentaires pour la compréhension des systèmes PEMWE.

IV.4. Conclusion

Fin du Chapitre IV



La caractérisation de plusieurs topologies de cellule possédant chacune des caractéristiques électrochimiques différentes a été réalisée. La méthode d'acquisition de spectres d'impédance électrochimique a été utilisée ici. Une étude comportementale a été faite afin de voir l'impact du débit sur certains phénomènes internes d'une PEMWE. Une étude a également été réalisée afin de voir l'influence du choix topologique sur les performances et les différents aspects électrochimiques connus.

Après toutes ces observations, il est possible d'isoler trois zones de fonctionnement en tension.

Entre l'OCV et approximativement à 1,65V – 1.75V, la densité de bulles non coalescées est faible sur l'ensemble de la LGDL. Le comportement des trois topologies est similaire. Le débit n'a pratiquement pas d'influence sur les différents paramètres. L'efficacité du transfert de masse est bonne, et la résistance de la membrane est relativement constante, et par extension, la quantité d'eau dans la membrane ne varie quasiment pas.

Entre 1.75V et 1.95V, une zone de transition s'installe, où la densité de bulles non coalescées est forte, intensifiant la surface de recouvrement à la surface de la LGDL. Ce phénomène aura pour effet d'augmenter la pente de la courbe de polarisation. Les bulles commencent légèrement à se coalescer en s'approchant de 2V. Le comportement de certains paramètres pour chacune des topologies commence à diverger entre elles. L'efficacité du transfert de masse se dégrade et commence à s'améliorer vers 2V. La résistance de transfert de masse se détériore également avant d'atteindre un sommet (pour les topologies où les performances s'améliorent avec la diminution du débit) avant de commencer à décroître.

Pour les tensions supérieures à 2V, la densité de bulles non coalescées commence à diminuer laissant apparaître plus de bulles coalescées. Le transfert de masse s'améliore pour les topologies T et G, et la diminution du débit a un effet positif sur eux, contrairement à la topologie M.

L'étude sur plusieurs topologies a montré des comportements différents aussi bien dans le domaine fluide que dans le domaine électrique. La topologie G a montré une meilleure gestion fluide et un meilleur transfert de charge surtout en hautes densités de courant.

L'impact du débit sur les phénomènes de transfert a également été démontré et celui-ci varie suivant la topologie. Pour les topologies G et T, celui-ci a un fort impact localisé dans une gamme de densités de courant où la PEMWE se trouve dans un régime de bulles non coalescées. Cet impact est plus important lorsque le recouvrement de la LGDL par ces petites bulles est important. Pour le cas de la topologie M, il est probable qu'à partir de 2V, un autre type de bouchonnement est prépondérant. En effet, il est

possible d'observer deux types de bouchonnement pour les PEMWE (Chapitre II à la section II-1.5.1.1). Le premier concerne le recouvrement de bulles non coalescées à la surface de la LGDL, empêchant un accès de celle-ci d'accéder à de l'eau fraîche (bouchonnement des pores de l'entrée de la LGDL). Le deuxième type de bouchonnement est l'accumulation de bulles dans le circuit due à une mauvaise évacuation des gaz en sortie, diminuant ainsi la quantité d'eau disponible en entrée de la LGDL et augmentant la surface de recouvrement de la LGDL par les bulles [97]. En effet, il est possible que la croissance de la résistance de transfert de masse après 2V soit due au deuxième type de bouchonnement défini précédemment.

Dans ce chapitre, l'interprétation des paramètres du circuit équivalent ainsi que certaines théories les concernant ont également été faites. La relation des paramètres du transfert de masse avec les régimes bulleux a été schématisée et discutée. Il a été vu que les phénomènes de transfert de masse et ceux du transfert de charge étaient intimement liés.

En conclusion, les théories suivantes ont pu alors être illustrées, en faisant le lien entre l'évolution de chaque paramètre :

- Le comportement du paramètre P_{tm} correspond à celui de la zone hydratée de la surface catalytique.
- Le comportement du paramètre n_{tm} correspond à celui de l'efficacité du transfert de masse à travers la LGDL.
- Le comportement du paramètre P_{tc} et la surface catalytique effectuant les transferts de charges sont corrélés.
- Le comportement du paramètre n_{tc} est lié à l'efficacité du transfert de charge.
- Le débit a un impact sur l'efficacité du transfert de masse à travers la LGDL, surtout en moyennes et hautes densités de courant.
- Le débit impacte la surface d'hydratation de la surface catalytique en régime de bulles non coalescées.

Tous ces résultats et interprétations ont été réalisés dans le but d'apporter des connaissances supplémentaires aux électrolyseurs PEM, dans le but premier d'optimiser un système réversible PAC-R. En effet, en 2021, la littérature ne regorge pas beaucoup d'étude sur le fonctionnement des PEMWE, contrairement au PEMFC, pour la mise en place d'une pile à combustible PEM réversible, d'où le fruit de ces recherches. Cette étude oriente le choix de la topologie de la partie électrolyseur de la PAC-R, et fournit également des informations sur la mise en condition et la caractérisation de celui-ci. La topologie grille semble être la plus adaptée pour la conception de système PAC réversible.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVE

Conclusion générale

Rappel des objectifs, de la problématique et des solutions proposées

Les travaux de cette thèse ont pour objectif d'améliorer les connaissances des systèmes PEMWE en apportant des résultats complémentaires à la littérature scientifique. La contribution apportée aux PEMWE permettra l'optimisation des systèmes PEMFC-R, ce qui répond finalement à une des problématiques de cette thèse. En effet, les systèmes réversibles comme les Piles à Combustible Réversibles (PAC-R) sont très peu étudiés, et font l'objet de peu de publications, contrairement aux piles à combustible, dont le nouvel essor de la recherche en 1990 dans ce domaine s'est fait suivant les perspectives résultantes de la situation démographique, environnementale et énergétique actuelle. En effet, le développement de ces procédés énergétiques utilisant le vecteur hydrogène décarboné est devenu un des axes prioritaires en France en 2020. Le développement de la technologie des piles à combustible réversible répond à cette volonté de transition énergétique. Les premières recherches au sein du laboratoire LE²P/EnergyLab concernant les PAC-R vont également dans ce sens, d'où l'objet de cette thèse.

L'amélioration d'une chaîne d'énergie passe la plupart du temps par l'optimisation de ses différents composants. En effet, entre la source primaire d'énergie et le système énergétique, beaucoup d'énergie est déjà perdue, pertes très difficiles, voire impossibles à maîtriser aujourd'hui (différence entre l'énergie produite par le Soleil et l'énergie reçue par les panneaux photovoltaïques par exemple), contrairement à un système physique où il est possible d'avoir un certain contrôle sur le fonctionnement et le dimensionnement.

La compréhension et l'amélioration de la partie électrolyse pourraient permettre d'optimiser la partie de la chaîne où s'effectue la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. L'étude sur les PEMWE à basse température est encore nouvelle à l'heure actuelle et ouvre beaucoup d'autres champs d'études.

Après une phase de tests dédiée à l'observation des performances d'une PEMWE expérimentale, il a été vu que le choix de la topologie de la PEMWE ainsi que de son point de fonctionnement est très important, conditionnant les performances électrochimiques. Un mauvais choix de ces critères peut causer une baisse de performance, des dysfonctionnements voire des dégradations sur le système électrochimique. Il a été vu dans le Chapitre III que l'AME subissait des dégradations au fur et à mesure de son utilisation. Ces dégradations impactent fortement les performances électrochimiques. Un descripteur a été appliqué afin de quantifier la dégradation. Avec ce descripteur, il est alors possible d'estimer la dégradation subie par l'AME en prenant des valeurs de références de Σ et Φ de correspondant au début et à la fin de vie de celle-ci. Ajouté à ce phénomène temporel, un mauvais choix

du débit, en fonction de la topologie utilisée, influence négativement le comportement "diphase" du fluide à l'intérieur de la PEMWE, donnant lieu à une mauvaise gestion aussi bien de l'évacuation des bulles que de l'alimentation en eau vers les sites catalytiques. Cette mauvaise gestion impacte les paramètres intrinsèques de la cellule PEMWE comme la résistance ohmique, la résistance de transfert de charge et plus particulièrement la résistance de transfert de masse.

L'observation des régimes de bulles d'oxygène à l'anode de la PEMWE, corrélée avec des courbes de résistances ohmiques de la cellule, a permis de relever trois principales zones de tensions correspondant à différents modes de fonctionnement de la cellule de PEMWE. Ces zones se distinguent aux faibles densités de courant (pour des tensions situées entre l'OCV et 1.65 V), où les bulles d'oxygène ne sont pas très présentes; aux moyennes densités de courant (pour des tensions entre 1.7 V et 1.9 V), régies par la génération de bulles d'oxygène non coalescées; et aux hautes densités de courant (pour des tensions supérieures à 2 V), où les bulles d'oxygène subissent le phénomène de coalescence. La zone de non-coalescence de bulles d'oxygène est une gamme de fonctionnements où les performances globales de la cellule ont tendance à diminuer, car les phénomènes de transfert de charges et de masses se retrouvent impactés négativement. Hors de cette zone de fonctionnement, les débits optimaux anodique et cathodique sont à privilégier pour l'optimisation des performances des électrolyseurs PEM. Il est également préférable d'opter pour une géométrie qui privilégie l'évacuation des bulles afin de réduire le phénomène de recouvrement des bulles d'oxygène à la surface de la LGDL. Il a été montré que le bouchonnement se faisait de deux façons différentes. La première se fait lors de l'émergence de bulles d'oxygène non coalescées, dont le nombre génère un fort recouvrement bulleux aux moyennes densités de courant. La seconde est due à la présence de *slug* (agglomérat de bulle) dans la zone de distribution en eau, à la surface de la LGDL. Leur accumulation peut provoquer un recouvrement bulleux empêchant un accès en eau fraîche. Ces phénomènes impactent directement le transfert de masse et le transfert de charge. Cela a été observé sur les courbes de résistance de transfert de charge, de transfert de masse, ainsi que les paramètres P et n des CPE des circuits électriques équivalents de la cellule de PEMWE. Après analyse, en faisant le lien avec les zones de fonctionnement où se situe le bouchonnement, il a été possible d'émettre des hypothèses sur la signification de P et de n pour le transfert de charge et de masse. Concernant le transfert de masse, P et n sont respectivement des descripteurs de la surface d'hydratation et de la façon dont s'effectuent ces transferts à la surface catalytique. Pour les transferts de charges, le paramètre P décrit la variation de la surface de transfert de charge et le paramètre n, quant à lui, représente l'efficacité de ce transfert.

Tous ces tests sont déterminants pour la conception de nouvelle cellule PAC-R. Cette étude a montré que la topologie qui est la plus adaptée pour le côté électrolyseur est une topologie cylindrique du type grille avec un faible débit d'eau en entrée (de l'ordre de 0.05 L/min) et une tension d'alimentation en dehors de l'intervalle [1.7 V - 2 V], afin d'éviter une trop forte résistance de transfert de masse. Une température de fonctionnement de la cellule de PEMWE comprise entre 70°C et 80°C

permet une meilleure conduction protonique de la membrane polymère, et permet également de fournir une partie de la chaleur nécessaire à la réaction d'électrolyse de l'eau. Le but principal est d'éviter les zones de bouchonnement lors du fonctionnement du côté PEMWE de la PEMFC-R.

Perspectives

Autres pistes de recherche

La conception d'une cellule semi-transparente de pile à combustible réversible à trois chambres [139], semi-transparente du côté anodique du mode de fonctionnement électrolyseur, pourrait permettre un diagnostic en temps réel sur les régimes de bulles d'oxygènes lors du fonctionnement de la cellule. En effet, l'idée serait de paramétrer en temps réel les conditions opératoires de la PEMWE afin d'éviter les régimes de fort bouchonnement des sites catalytiques, tout en ayant une production d'hydrogène optimale. L'ajout d'une caméra rapide sur la fenêtre d'observation à l'anode, couplée à un algorithme de reconnaissance d'image, permettrait de détecter les différents régimes bulleux (thématique explorée actuellement au laboratoire LE²P/EnergyLab). Cet algorithme aura un pouvoir décisionnaire sur les conditions optimales de fonctionnement avec comme variable d'entrée, la pression, la température ou encore le débit par exemple. Cette solution serait un outil de diagnostic non intrusif qui serait une technique intéressante pour la conception des futures PAC-R.

Il a été observé au fil des expérimentations que la nature des bulles d'oxygène générées et adsorbées sur la surface de la LGDL de la PEMWE pouvait poser des problèmes de transfert de masse. L'idée serait de pouvoir avoir un contrôle sur la nature de ces bulles d'oxygène afin de modifier la surface de recouvrement bulleux à un point de fonctionnement donné. L'injection d'ondes ultrasoniques à la surface de la LGDL métallique pourrait être une solution à la fois pour le décollement des bulles à la surface de la LGDL, et aussi pour la modification de la nature des bulles. En effet, une étude a été réalisée sur l'effet des ultrasons sur les courbes de SIE pour un électrolyseur à électrolyte liquide. L'étude de Lin et al. [140] a montré une modification de la nature des bulles générées lors de l'augmentation de la puissance des ondes ultrasoniques. Cette technique pourrait être utilisée entre la LGDL et les canaux de distribution lors d'un bouchonnement. Bien qu'intrusive, cette technique permettrait d'élargir la zone de fonctionnement d'un électrolyseur PEM. Des tests pourraient être réalisés afin de voir si cette technique n'aurait pas de caractère destructeur au niveau des composants (principalement de l'AME), et d'étudier son impact sur le transfert de masse dans les zones de bouchonnement.

D'autres perspectives de recherches intéressantes présentés au Chapitre IV comme l'approfondissement de l'étude des boucles inductives observées sur les spectres d'impédance électrochimique ou encore la considération de variables décrivant le phénomène de bouchonnement par des bulles d'oxygène anodique dans un modèle mathématique de PEMWE (courbes de polarisation) et également l'observation de l'impact de la température et de la pression sur les boucles de transfert de masse et de charges (sur les SIE) représenterait des sujets intéressants pour de futures thèses.

Références bibliographiques



- [1] H. Leridon, « Population mondiale : vers une explosion ou une implosion ? », *Population & Sociétés*, vol. 573, n° 1, p. 1-4, 2020, doi: 10.3917/popsoc.573.0001.
- [2] « Deux milliards de personnes de plus sur la Terre en 2050, selon l'ONU », *ONU Info*, juin 17, 2019. <https://news.un.org/fr/story/2019/06/1045681> (consulté le sept. 18, 2019).
- [3] V. Lamblin, D. Lacroix, M. Paillard, et O. Collectif, *Energies renouvelables marines: Etude prospective à l'horizon 2030*. Editions Quae, 2009.
- [4] S. Shafiee et E. Topal, « When will fossil fuel reserves be diminished? », *Energy Policy*, vol. 37, n° 1, p. 181-189, janv. 2009, doi: 10.1016/j.enpol.2008.08.016.
- [5] « Global Emissions », *Center for Climate and Energy Solutions*, oct. 20, 2017. <https://www.c2es.org/content/international-emissions/> (consulté le sept. 17, 2019).
- [6] « Statistical Review of World Energy | Energy economics | BP », *bp.com*. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (consulté le nov. 29, 2017).
- [7] « OER (2018). Bilan énergétique de La Réunion 2018 - Édition 2019. Technical report. » Consulté le: févr. 18, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.regionreunion.com/IMG/pdf/dossier_de_presse_ber_2019-v2.pdf.
- [8] « Schéma Régional Climat Air Énergie de La Réunion Novembre 2013 ». .
- [9] G. Duval et M. Charru, « Comment accélérer la transition énergétique ? Avis sur la mise en œuvre de la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte (LTECV) ». https://www.efficacity.com/wp-content/uploads/2019/01/2018_04_loi_transition_energetique3@.pdf (consulté le févr. 19, 2020).
- [10] S. Busquet, « Étude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible: réalisation d'un banc d'essai et modélisation », p. 177.
- [11] K. S. Agbli, « Modélisation multiphysique des flux énergétiques d'un couplage photovoltaïque-électrolyseur PEM-pile à combustible PEM en vue d'une application stationnaire », p. 219.
- [12] S. Pascuzzi, A. Anifantis, I. Blanco, et G. Scarascia Mugnozza, « Electrolyzer Performance Analysis of an Integrated Hydrogen Power System for Greenhouse Heating. A Case Study », *Sustainability*, vol. 8, n° 7, p. 629, juill. 2016, doi: 10.3390/su8070629.
- [13] J. P. Praene, M. David, F. Sinama, D. Morau, et O. Marc, « Renewable energy: Progressing towards a net zero energy island, the case of Reunion Island », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 1, p. 426-442, janv. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.08.007.
- [14] A. GHRISS et S. ABOUD, « Conception d'un banc de charge pour le transformateur redresseur de l'Airbus A330-200 ». <http://di.univ-blida.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/1347/1/006-2016.pdf> (consulté le févr. 19, 2020).
- [15] J.-M. Malherbe, « Le Soleil, notre étoile », p. 83.
- [16] M. Meftah, « Nouveau regard sur quelques caractéristiques physiques du Soleil », p. 266.
- [17] K. A. Khan, S. M. M. Manir, S. Islam, S. Jahan, L. Hassan, et M. H. Ali, « Studies on Nonconventional Energy Sources for Electricity Generation », vol. 4, n° 4, p. 16, 2018.
- [18] J. H. Jenkins, E. Fischbach, J. B. Buncher, J. T. Gruenwald, D. E. Krause, et J. J. Mattes, « Evidence of correlations between nuclear decay rates and Earth–Sun distance », *Astroparticle Physics*, vol. 32, n° 1, p. 42-46, août 2009, doi: 10.1016/j.astropartphys.2009.05.004.
- [19] M. Düren, *Understanding the Bigger Energy Picture*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [20] N. Comins, *À la découverte de l'Univers: Les bases de l'astronomie et de l'astrophysique*. De Boeck Supérieur, 2016.

- [21] « Radiative forcing of climate change: expanding the concept and addressing uncertainties », *Choice Reviews Online*, vol. 43, n° 08, p. 43-4723-43-4723, avr. 2006, doi: 10.5860/CHOICE.43-4723.
- [22] Y. Chavaillaz, « La vitesse du changement climatique et ses implications sur la perception des générations futures », p. 275.
- [23] F. Chabane, N. Moummi, et S. Benramache, « Experimental study of heat transfer and thermal performance with longitudinal fins of solar air heater », *Journal of Advanced Research*, vol. 5, n° 2, p. 183-192, mars 2014, doi: 10.1016/j.jare.2013.03.001.
- [24] G. L. Stephens, D. O'Brien, P. J. Webster, P. Pilewski, S. Kato, et J. Li, « The albedo of Earth: The Albedo of Earth », *Rev. Geophys.*, vol. 53, n° 1, p. 141-163, mars 2015, doi: 10.1002/2014RG000449.
- [25] « Albédo : définition et explications ». <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3573> (consulté le déc. 18, 2017).
- [26] M. Dankassoua, S. Madougou, et A. Aboubacar, « Etude du rayonnement solaire global à Niamey de la période de pré-mousson et de la mousson de l'année 2013 (mai à octobre) », p. 16.
- [27] « Optimisation du rendement d'un système photovoltaïque par poursuite du soleil.pdf ».
- [28] C. Voyant, « Prédiction de séries temporelles de rayonnement solaire global et de production d'énergie photovoltaïque à partir de réseaux de neurones artificiels », p. 258.
- [29] V. L. Guen et N. Thome, « Prévission de l'irradiance solaire par réseaux de neurones profonds à l'aide de caméras au sol », p. 5.
- [30] A. Dong et H. Wang, « Lateral Photovoltaic Effect and Photo-Induced Resistance Effect in Nanoscale Metal-Semiconductor Systems », *ANNALEN DER PHYSIK*, vol. 531, n° 7, p. 1800440, juill. 2019, doi: 10.1002/andp.201800440.
- [31] B. S. Dallan, J. Schumann, et F. J. Lesage, « Performance evaluation of a photoelectric-thermoelectric cogeneration hybrid system », *Solar Energy*, vol. 118, p. 276-285, août 2015, doi: 10.1016/j.solener.2015.05.034.
- [32] L. Monniello, « Excitation résonante de boîtes quantiques pour la génération d'états non-classiques de la lumière », p. 170.
- [33] M. Pawlik, « Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement », p. 209.
- [34] M. à jour le Aug 27 et 2019 | Technologie solaire | 0, « GUIDE : le Rendement et la Production d'un Panneau Solaire PV, PVT, TH », *DualSun Blog*, avr. 09, 2019. <https://news.dualsun.com/technologie-solaire/rendement-production-panneau-solaire> (consulté le sept. 18, 2019).
- [35] D. Lincot, « Où en est la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire ? », *Photoniques*, n° 93, p. 37-43, sept. 2018, doi: 10.1051/photon/20189337.
- [36] S. Haddad, « Etude conceptuelle des systèmes photovoltaïques à double et triple jonction », p. 152.
- [37] S. Djamel, H. Abdesselam, B. Touraya, B. Mohamed, et B. Idris, « Amélioration d'absorption des cellules solaires par l'utilisation des cristaux photoniques en couches minces », p. 119.
- [38] M. B. Abdesslam, « Étude et diagnostic des défauts fréquents aux systèmes photovoltaïques (PV) par emploi de la caractéristique courant-tension », p. 128.
- [39] P. Millet, D. Dragoe, S. Grigoriev, V. Fateev, et C. Etievant, « GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 11, p. 4974-4982, juin 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.114.
- [40] S. Saravanan et N. Ramesh Babu, « Maximum power point tracking algorithms for photovoltaic system – A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, p. 192-204, mai 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.105.
- [41] « principe-photovoltaïque-norme-UTE-C157-12-1.pdf ». Consulté le: sept. 18, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://electrosun.fr/solaire/principe-photovolta%C3%AFque-norme-UTE-C157-12-1.pdf>.
- [42] « Fiche 1.2 - Données physicochimiques hydrogène revue fev2018 - ThA.pdf », Afhyprac, févr. 2018.

- [43] É. Larousse, « Encyclopédie Larousse en ligne - Henry Cavendish ». http://www.larousse.fr/encyclopedie/personnage/Henry_Cavendish/112218 (consulté le déc. 15, 2017).
- [44] « Gazéification du charbon - Applications ». <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/gazeification-du-charbon-j5200/applications-j5200niv10004.html#niv-sl7145934> (consulté le déc. 15, 2017).
- [45] Y. EL AMRAOUI, « Etude de l'effet des contraintes mécaniques sur le borohydrure de Lithium par calcul ab-intio », Consulté le: oct. 09, 2017. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/profile/Hind_Benzidi3/publication/313550468_Etude_de_l'effet_des_contrainte_mecanique_sur_le_borohydrure_de_Lithium_par_calcul_ab-intio/links/589dc91ea6fdccf5e96a4ff6/Etude-de-leffet-des-contrainte-mecanique-sur-le-borohydrure-de-Lithium-par-calcul-ab-intio.pdf.
- [46] S. Chader, H. Hacene, et M. Belhamel, « Etudes des procédés de production biologiques de l'hydrogène », p. 10.
- [47] F. Belhachemi, « Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance », p. 158.
- [48] J. Cicéron, A. Badel, et P. Tixador, « Stockage d'énergie par supraconducteurs et lanceur électromagnétique S3EL », p. 9.
- [49] F. Lempérière, « Stockage d'énergie par pompage d'eau de mer », p. 12, 2012.
- [50] H. Lund et G. Salgi, « The role of compressed air energy storage (CAES) in future sustainable energy systems », *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n° 5, p. 1172-1179, mai 2009, doi: 10.1016/j.enconman.2009.01.032.
- [51] « 10 QUESTIONS A JEAN DHERS SUR LE STOCKAGE DE L'ENERGIE ELECTRIQUE », Académie des technologies Commission Énergie et Environnement. Consulté le: avr. 24, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/108/40108864.pdf?r=1&r=1.
- [52] B. Multon, J. Aubry, P. Haessig, et H. B. Ahmed, « Systèmes de stockage d'énergie électrique », p. 33, 2013.
- [53] « Le stockage massif de l'énergie », *le point sur*, p. 10.
- [54] B. Multon, G. Robin, E. Erambert, et H. B. Ahmed, « Stockage de l'énergie dans les applications stationnaires », p. 13, 2004.
- [55] D. Halm, B. Magneville, J. Renard, P. Saffré, et S. Villalonga, « Optimisation des réservoirs composites de stockage hyperbare de l'hydrogène: bilan du projet Osirhys IV », *S06 Mécanique des composites*, 2015.
- [56] C. Thomas, « Étude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide: application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV », p. 250.
- [57] J. Gallarda, « Liquéfaction de l'hydrogène », p. 15, 2001.
- [58] « La mécanique spatiale: Du carburant pour les fusées ». http://www.capcomespace.net/dossiers/astronautique/les_carburants.htm (consulté le déc. 15, 2017).
- [59] E. Bernard, « Interaction de physisorption d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique », p. 172.
- [60] G. Petitpas, S. M. Aceves, M. J. Matthews, et J. R. Smith, « Para-H₂ to ortho-H₂ conversion in a full-scale automotive cryogenic pressurized hydrogen storage up to 345 bar », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 12, p. 6533-6547, avr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.205.
- [61] S. Al-Hallaj et K. Kiszynski, « Hydrogen Production, Storage and Fuel Cells », in *Hybrid Hydrogen Systems*, London: Springer London, 2011, p. 31-53.
- [62] R. O. Stroman, M. W. Schuette, K. Swider-Lyons, J. A. Rodgers, et D. J. Edwards, « Liquid hydrogen fuel system design and demonstration in a small long endurance air vehicle », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 21, p. 11279-11290, juill. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.065.

- [63] G. Hermosilla-Lara, « Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif: étude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant », Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [64] B. Oksengorn, « Stockage de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone à paroi unique : nouvelle méthode de préparation par excitation laser », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, n° 10, p. 1313-1318, oct. 2010, doi: 10.1016/j.crci.2010.03.023.
- [65] F. Kloutse Ayevide, « Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène », Université du Québec à Trois-Rivières, 2015.
- [66] P. de Rango, D. Fruchart, et P. Marty, « Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables », *Images de la physique*, p. 86-92, 2011.
- [67] C. 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). », p. 253.
- [68] « Afhypac - Solutions H₂ ». <http://www.afhypac.org/documentation/solutions-h2/> (consulté le nov. 29, 2017).
- [69] D. Owierkiewicz et M. Malinowska, « The future of the fuel in the marine industry », p. 13, 2017.
- [70] « La chaîne hydrogène étape 1 : Le dessalinisateur d'Energy Observer », *Energy Observer*. <http://www.energy-observer.org/actu/fr/le-dessalinisateur-denergy-observer/> (consulté le sept. 27, 2019).
- [71] « HYCARUS ». <http://hycarus.eu/> (consulté le sept. 27, 2019).
- [72] « Le taux moyen d'émission de CO₂ des voitures neuves vendues en France est descendu à 115,07 g/km sur cinq mois | CCFA : Comité des Constructeurs Français d'Automobiles ». <https://www.ccfa.fr/Le-taux-moyen-d-emission-de-CO2%2C137406> (consulté le nov. 29, 2017).
- [73] A.-O. Amine, Z. Fen, et J. Didier, « Optimisation d'un service d'autopartage de véhicules électriques », p. 25.
- [74] I. PIELECHA, W. CIEŚLIK, et A. SZĄLEK, « The use of electric drive in urban driving conditions using a hydrogen powered vehicle – Toyota Mirai », *Combustion Engines*, n° 1/2018, p. 51-58, 2018, doi: 10.19206/CE-2018-106.
- [75] « 2015 Annual Report of the Hydrogen and Fuel Cell Technical Advisory Committee », p. 16.
- [76] S. Menia, I. Nouicer, Y. Bakouri, A. M'raoui, H. Tebibel, et A. Khellaf, « Production d'hydrogène par procédés biologiques », *OGST*, vol. 74, p. 34, 2019, doi: 10.2516/ogst/2018099.
- [77] « AFHYPAC - fiche_5.1.1 Moteurs Thermiques à Hydrogène rev.sept2014.pdf ». http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/fiche_5.1.1_moteurs_thermiques_hydrog_ne_rev.sept2014.pdf (consulté le févr. 24, 2020).
- [78] « Toyota Mirai – The Turning Point ». <http://www.toyota.com/mirai/> (consulté le nov. 22, 2017).
- [79] É. Beeker, « Y a-t-il une place pour l'hydrogène dans la transition énergétique ? », p. 16, 2014.
- [80] T. E. Lipman, M. Elke, et J. Lidicker, « Hydrogen fuel cell electric vehicle performance and user-response assessment: Results of an extended driver study », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 27, p. 12442-12454, juill. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.172.
- [81] A.-D. Wh, « Hydrogen Balloons: Bright Colors but Hidden Fire Hazard », vol. 3, n° 1, p. 6, 2018.
- [82] J. Wilkinson, « The Challenger Space Shuttle disaster », p. 7.
- [83] « Fuel Cell Project: Grove Fuel Cell Drawing ». <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm> (consulté le nov. 29, 2017).
- [84] « Francis Thomas Bacon | British engineer », *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/biography/Francis-Thomas-Bacon> (consulté le nov. 29, 2017).
- [85] S. Rabih, « Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques », p. 183.
- [86] S. Rabih, O. Rallieres, C. Turpin, et S. Astier, « Experimental study of a PEM reversible fuel cell », in *International Conference On Renewable Energies And Power Quality (Icrepq'11)–Las Palmas De Gran Canaria*, 2011, p. 1-6, Consulté le: mars 21, 2017. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/profile/Stephan_Astier/publication/266008112_Experimental_study_of_a_PEM_Reversible_Fuel_Cell/links/55646cf808ae86c06b6a75e5.pdf.

- [87] J. Shan, R. Lin, S. Xia, D. Liu, et Q. Zhang, « Local resolved investigation of PEMFC performance degradation mechanism during dynamic driving cycle », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 7, p. 4239-4250, févr. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.048.
- [88] H. Xiao, H. Guo, F. Ye, et C. Ma, « Numerical Study of the Dynamic Response of Heat and Mass Transfer to Operation Mode Switching of a Unitized Regenerative Fuel Cell », *Energies*, vol. 9, n° 12, p. 1015, déc. 2016, doi: 10.3390/en9121015.
- [89] M. Mori, T. Mržljak, B. Drobnič, et M. Sekavčnik, « Integral Characteristics of Hydrogen Production in Alkaline Electrolysers », *SV-JME*, vol. 10, n° 59, p. 585-594, oct. 2013, doi: 10.5545/sv-jme.2012.858.
- [90] O. Rallièrre, « Modelisation et caracterisation de Pile a Combustible et Electrolyseurs PEM O rallieres_partie_1_sur_3.pdf ». .
- [91] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2. ed., Repr. Chichester: Wiley, 2009.
- [92] R. García-Valverde, N. Espinosa, et A. Urbina, « Simple PEM water electrolyser model and experimental validation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 2, p. 1927-1938, janv. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.027.
- [93] F. Amrouche, B. Mahmah, et M. Belhamel, « Modélisation d'une pile à combustible PEMFC alimentée directement en hydrogène-oxygène et validation expérimentale », p. 13.
- [94] Y. Chatillon, « Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustibles de type PEM en empilement », p. 158.
- [95] P. Olivier, C. Bourasseau, et Pr. B. Bouamama, « Low-temperature electrolysis system modelling: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, p. 280-300, oct. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.099.
- [96] Y. Taitel et A. E. Dukler, « A model for predicting flow regime transitions in horizontal and near horizontal gas-liquid flow », *AIChE Journal*, vol. 22, n° 1, p. 47-55, 1976, doi: 10.1002/aic.690220105.
- [97] J. O. Majasan, J. I. S. Cho, I. Dedigama, D. Tsaoulidis, P. Shearing, et D. J. L. Brett, « Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolysers: Electrochemical and optical characterisation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 33, p. 15659-15672, août 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.003.
- [98] « Fiche 5.2.6 - SOFC - Révision mars 2019 . T. Alleau.pdf ». Consulté le: mai 18, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.afhycac.org/documents/tout-savoir/Fiche%205.2.6%20-%20SOFC%20-%20R%C3%A9vision%20mars%202019%20.%20T.%20Alleau.pdf>.
- [99] H. N. Yu, S. S. Kim, J. D. Suh, et D. G. Lee, « Composite endplates with pre-curvature for PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell) », *Composite Structures*, vol. 92, n° 6, p. 1498-1503, mai 2010, doi: 10.1016/j.compstruct.2009.10.023.
- [100] W. Lee, C.-H. Ho, J. W. Van Zee, et M. Murthy, « The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 84, n° 1, p. 45-51, nov. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00298-0.
- [101] Y. Fu *et al.*, « Ag-polytetrafluoroethylene composite coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 2, p. 580-584, août 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.04.051.
- [102] J. O. Majasan, J. I. S. Cho, M. Maier, I. Dedigama, P. R. Shearing, et D. J. L. Brett, « Effect of Anode Flow Channel Depth on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser », *ECS Transactions*, vol. 85, n° 13, p. 1593-1603, juin 2018, doi: 10.1149/08513.1593ecst.
- [103] Y. Wang, C.-Y. Wang, et K. S. Chen, « Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 12, p. 3965-3975, mars 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.11.012.
- [104] T. Ioroi, T. Oku, K. Yasuda, N. Kumagai, et Y. Miyazaki, « Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 124, n° 2, p. 385-389, nov. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00795-X.
- [105] J. Parra-Restrepo *et al.*, « Influence of the porous transport layer properties on the mass and charge transfer in a segmented PEM electrolyzer », *International Journal of Hydrogen Energy*, p. S0360319920302482, févr. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.100.

- [106] C.-Y. Liu et C.-C. Sung, « A review of the performance and analysis of proton exchange membrane fuel cell membrane electrode assemblies », *Journal of Power Sources*, vol. 220, p. 348-353, déc. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.090.
- [107] S. Zhigang, Y. Baolian, et H. Ming, « Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell », *Journal of power sources*, vol. 79, n° 1, p. 82-85, 1999.
- [108] L. L. Swette, A. B. LaConti, et S. A. McCatty, « Proton-exchange membrane regenerative fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 47, n° 3, p. 343-351, 1994.
- [109] Y. Tanaka, Éd., *Ion exchange membranes: fundamentals and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [110] S. Moshtarihah, N. A. W. Oppers, M. T. de Groot, J. T. F. Keurentjes, J. C. Schouten, et J. van der Schaaf, « Nernst–Planck modeling of multicomponent ion transport in a Nafion membrane at high current density », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 47, n° 1, p. 51-62, 2017.
- [111] T. D. Gierke, G. E. Munn, et F. C. Wilson, « The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 19, n° 11, p. 1687-1704, nov. 1981, doi: 10.1002/pol.1981.180191103.
- [112] P. R. LEGRAS, E. FERAIN, I. C. CHARLIER, et N. JANSEN, « Membranes track-etched pour pile à combustible: étude de la conductivité protonique ».
- [113] G. Gebel, « Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution », *Polymer*, vol. 41, n° 15, p. 5829-5838, 2000.
- [114] Z. Belkhiri, M. Zeroual, H. B. Moussa, et B. Zitouni, « Effect of temperature and water content on the performance of PEM fuel cell », *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 14, n° 1, p. 121-130, 2011.
- [115] F. 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 », p. 223.
- [116] A. Angulo, « Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors », p. 25.
- [117] P. Liang, D. Qiu, L. Peng, P. Yi, X. Lai, et J. Ni, « Structure failure of the sealing in the assembly process for proton exchange membrane fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 15, p. 10217-10227, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.026.
- [118] D. Ye et Z. Zhan, « A review on the sealing structures of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 231, p. 285-292, juin 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.009.
- [119] A. Radhakrishnan, « Thermal Conductivity Measurement of Gas Diffusion Layer Used in PEMFC », p. 86.
- [120] W. Lee, C.-H. Ho, J. W. Van Zee, et M. Murthy, « The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 84, n° 1, p. 45-51, nov. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00298-0.
- [121] E. M. Khetabi, K. Bouziane, N. Zamel, X. François, Y. Meyer, et D. Candusso, « Effects of mechanical compression on the performance of polymer electrolyte fuel cells and analysis through in-situ characterisation techniques - A review », *Journal of Power Sources*, vol. 424, p. 8-26, juin 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.071.
- [122] I. Gatto, F. Urbani, G. Giacoppo, O. Barbera, et E. Passalacqua, « Influence of the bolt torque on PEFC performance with different gasket materials », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 20, p. 13043-13050, oct. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.066.
- [123] G. Jullian, « Diagnostic robuste de pile à combustible PEM par modélisation physique et mesures d'impédance: prise en compte de conditions dynamiques et du vieillissement », p. 168.
- [124] *Fuel Cells and Hydrogen*. Elsevier, 2018.
- [125] E. Barsoukov et J. R. Macdonald, Éd., « Frontmatter », in *Impedance Spectroscopy*, 1^{re} éd., Wiley, 2005.
- [126] S. H. Frensch, A. C. Olesen, S. S. Araya, et S. K. Kær, « Model-supported characterization of a PEM water electrolysis cell for the effect of compression », *Electrochimica Acta*, vol. 263, p. 228-236, févr. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.040.

-
- [127] C. Rozain, « Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells », *Electrochimica Acta*, p. 8, 2014.
- [128] A. Bouaicha, « Validation of a methodology for determining the PEM fuel cell complex impedance modelling parameters », *international journal of hydrogen energy*, p. 11.
- [129] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, et D. Maillet, « Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell », *Journal of Power Sources*, vol. 145, n° 2, p. 416-427, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.067.
- [130] N. Holmström, K. Wiezell, et G. Lindbergh, « Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS: I. Experimental », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 8, p. F369-F378, 2012, doi: 10.1149/2.005208jes.
- [131] P. Zoltowski, « On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, n° 1, p. 149-154, févr. 1998, doi: 10.1016/S0022-0728(97)00490-7.
- [132] A. Eladeb, « Conception et validation expérimentale d'une cellule électrochimique de type PEM pour l'appauvrissement en oxygène de l'air », p. 178.
- [133] J. Parra-Restrepo, « Caractérisation des hétérogénéités de fonctionnement et de dégradation au sein d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM) », p. 228.
- [134] « Etude de la dynamique de bulles formées en paroi par injection ou ébullition : effet de la gravité et des forces hydrodynamiques », p. 212.
- [135] G. Duhar et C. Colin, « Injection de bulles en paroi d'un écoulement cisailé visqueux », *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 331, n° 1, p. 91-98, janv. 2003, doi: 10.1016/S1631-0721(02)00006-2.
- [136] J. B. Boitte, L. Benyahia, N. Brambati, et A. M. Buchert, « Formation et observation de bulles d'air dans des solutions de gélatine », vol. 19, p. 9, 2011.
- [137] « Modelling_the_Dynamics_of_a_Polymer_Elec.pdf ». .
- [138] I. Pivac, B. Šimić, et F. Barbir, « Experimental diagnostics and modeling of inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 365, p. 240-248, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.087.
- [139] C. C. Tan, « A new concept of regenerative proton exchange membrane fuel cell (R---PEMFC) », 2015.
- [140] M.-Y. Lin, « Ultrasonic wave field effects on hydrogen production by water electrolysis », *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, p. 11.

Publications relatives à cette thèse

Revue scientifique en position d'auteur :

S. Boulevard, A.J.-J. Kadjo, A. Thomas, B. Grondin-Perez, S. Martemianov, Characterization of aging PEM electrolyser operation using voltage transients, Russ. J. Electrochem. (2021). accepted with minor corrections on April 14, 2021.

Revue scientifique en position de co-auteur :

J. ROHE, C. Lin-Kwong-Chon, S. Boulevard, C. Damour, M. Bessafi, B. Grondin-Perez, A.J.-J. Kadjo, Digital Processing of the Different Operating Modes of a PEM electrolyser via Fast Camera, in: PRiME 2020 Oct. 4-9 2020, 2020. <https://www.electrochem.org/prime2020/>

F. Aubras, C. Damour, M. Benne, S. Boulevard, M. Bessafi, B. Grondin-Perez, A.J.-J. Kadjo, J. Deseure, A non-intrusive signal-based fault diagnosis method for proton exchange membrane water electrolyzer using empirical mode decomposition, J. Power Sources Adv. (n.d.). Submitted April 12, 2021

Communications relatives à cette thèse

Communication nationale avec actes :

S. Boulevard, A.J.-J. Kadjo, A. Thomas, B. Grondin-Perez, S. Martemianov, J.-P. Chabriat, Optimisation d'une Pile A Combustible Réversible : A trois chambres nommée Q-URFC, in: Grenoble (France), 2018: p. ppt. Groupement de Recherche HySPàC UMR CNRS 7285, Réunion Plénière.

Communications internationales avec actes :

S. Boulevard, A.J.-J. Kadjo, A. Thomas, B. Grondin-Perez, S. Martemianov, J.-P. Chabriat, Etude des régimes fluidiques au sein d'un électrolyseur PEM / Méthodes de caractérisation non intrusive: Analyse du bruit électrochimique, in: 8th Int. Conf. "Fundamentals Dev. Fuel Cells FDFC2019, Nantes - France, 2019: p. Poster. 8th International Conference on "Fundamentals & Development of Fuel Cells FDFC2019